

**Von „chiralen“ Superhelices zu achiralen Nanostrukturen:
Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen von J-Aggregaten
achiraler Cyaninfarbstoffe**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

d o c t o r r e r u m n a t u r a l i u m

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin
von

Dipl.-Chem. André Ouart
geboren am 30. November 1970 in Regensburg

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. Dr. h.c. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Prof. Dr. B. Ronacher

Gutachter/innen: 1. Prof. Dr. S. Dähne
 2. Prof. Dr. H.-W. Abraham
 3. Prof. Dr. B. Röder

eingereicht: 28.04.2000

Datum der Promotion: 28.09.2000

*Si les principes immédiats de la vie immédiate
sont dissymétriques, c'est que, à leur élaboration,
président des forces cosmiques dissymétriques;
c'est là, suivant moi, un des liens entre le vie à la
surface de la terre et le cosmos, c'est-à-dire l'ensemble
des forces répandues dans l'univers.**

Louis Pasteur, 1861

* Wenn die unmittelbaren Grundlagen des unmittelbaren Lebens dissymmetrisch sind, dann weil bei ihrer Entwicklung dissymmetrische kosmische Kräfte wirken; das ist meiner Meinung nach eines der Bande zwischen dem Leben auf der Erde und dem Kosmos, das heisst der Gesamtheit der im Universum vorhandenen Kräfte.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Scheibe- oder J-Aggregate	1
1.2 Ziel der vorliegenden Arbeit	5
1.3 Das Excitonenmodell für J-Aggregate	6
1.4 Zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte in supramolekularen Systemen	8
1.5 Literatur	16
2 Experimentelle Bedingungen	20
2.1 Untersuchte Farbstoffe	20
2.2 Analytik der Farbstoffe	23
2.2.1 Molarer Extinktionskoeffizient	23
2.2.2 Elementaranalyse	25
2.2.3 ¹ H-NMR-Spektroskopie	25
2.2.4 Massenspektroskopie	26
2.2.5 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) / Massenspektroskopie	27
2.2.6 Reflexionsspektren der Farbstoffpulver	28
2.2.7 Differentialthermoanalyse	29
2.2.8 Röntgenkristallstrukturanalyse	30
2.2.9 Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse	31
2.3 Allgemeine Probenpräparation	31
2.3.1 Spezifische Probenpräparation des Farbstoffes C8O3	31
2.3.1.1 J-Aggregate des Farbstoffes C8O3 mit 3-bandigem Absorptionsspektrum	32
2.3.1.2 J-Aggregate des Farbstoffes C8O3 mit 2-bandigem Absorptionsspektrum	35
2.4 Verwendete Geräte und Methoden	36
2.4.1 UV/Vis-Spektroskopie	36
2.4.2 Fluoreszenzspektroskopie	36
2.4.3 CD-Spektroskopie	37
2.4.4 ¹ H-NOESY-NMR-Spektroskopie	37
2.4.5 Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (Cryo-TEM)	37
2.5 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel	38
2.6 Reinigung der verwendeten Glasgeräte	38
2.7 Literatur	39

Inhaltsverzeichnis

3 Die Monomere	40
3.1 Einleitung	40
3.2 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie der Monomere	40
3.3 Konfiguration der Monomere	45
3.3.1 ^1H -NOESY-Experiment	45
3.3.2 Röntgenkristallstrukturanalyse der Farbstoffe C8O3 und C8O4	47
3.3.2.1 Röntgenkristallstruktur des Farbstoffes C8O3	47
3.3.2.2 Röntgenkristallstruktur des Farbstoffes C8O4	50
3.4 Zusammenfassung	51
3.5 Literatur	52
4 Statische Spektroskopie der J-Aggregate	53
4.1 J-Aggregate des Typs I	53
4.2 J-Aggregate des Typs II	55
4.3 J-Aggregate des Typs III	60
4.4 Zusammenfassung	66
4.5 Literatur	67
5 Die chiralen J-Aggregate des Farbstoffes C8O3	68
5.1 Einleitung	68
5.2 Chiroptische Methoden	69
5.2.1 Optische Rotationsdispersion	69
5.2.2 Circular dichroismus	72
5.2.2.1 Theoretische Ableitung des Circular dichroismus	74
5.2.2.2 Zusammenhang zwischen ORD und CD	75
5.2.3 Exciton-Kopplungs-Theorie	76
5.2.3.1 Das CD-Couplet	77
5.3 CD- und UV/Vis-Spektroskopie	79
5.3.1 Überprüfung der gemessenen Elliptizitäten mit Hilfe der Kerr-Apparatur	80
5.4 Untersuchung des linearen Dichroismus (LD)	83
5.4.1 Untersuchung des linearen Dichroismus an C8O3 J-Aggregaten in Filmen	88
5.5 Die supramolekulare Struktur chiraler J-Aggregate	90
5.5.1 Diskussion	95
5.6 Zusammenfassung	97

Inhaltsverzeichnis

5.7 Literatur	99
6 Die achiralen J-Aggregate des Farbstoffes C8O4	103
6.1 CD- und UV/Vis-Spektroskopie	103
6.2 Untersuchung des linearen Dichroismus an C8O4 J-Aggregaten in Filmen	105
6.3 Die supramolekulare Struktur der achiralen J-Aggregate des Farbstoffes C8O4	107
6.4 Zusammenfassung	108
6.5 Literatur	108
7 Einfluss von Tensiden auf die supramolekulare Struktur von J-Aggregaten	109
7.1 Einleitung	109
7.2 Anionische Tenside	110
7.2.1 UV/Vis- und CD-Spektroskopie	110
7.2.1.1 Mischaggregate des Farbstoffe C8O3 und C8O4	115
7.2.2 Supramolekulare Struktur der achiralen SDS / C8O3 J-Aggregate	117
7.3 Kationische Tenside	119
7.3.1 UV/Vis- und CD-Spektroskopie	119
7.3.2 Supramolekulare Struktur der achiralen C8O3 / TTAB J-Aggregate	125
7.4 Neutrale und betainische Tenside	127
7.4.1 UV/Vis- und CD-Spektroskopie	127
7.5 Diskussion	130
7.6 Zusammenfassung	131
7.7 Literatur	132
8 Untersuchungen zur Chiralität der J-Aggregate des Farbstoffes C8O3	135
8.1 Homochiralität von Biomolekülen und die spontane Bildung optischer Aktivität aus achiralen oder racemischen Lösungen	135
8.2 Erhaltung der Parität	139
8.2.1 Präparationstechniken	139
8.3 Abhängigkeit der CD-Amplitude vom Lösungsmittel	145
8.4 Versuche zum Chiralitätstransfer	145
8.4.1 Oszillatorstärke und Halbwertsbreite der Farbstoffe C2S4 und C8O3	147
8.5 Temperaturabhängigkeit der J-Aggregate des Farbstoffes C8O3	155

Inhaltsverzeichnis

8.6 Untersuchung von äusseren mechanischen Einflüssen auf die chiralen J-Aggregate	162
8.7 Einfluss von optisch aktiven Anionen auf das Vorzeichen des CD-Signals _____	163
8.8 Beeinflussung der Helixhändigkeit durch Abkühlen _____	166
8.9 Diskussion _____	167
8.10 Zusammenfassung _____	168
8.11 Literatur _____	169
9 Ausblick: J-Aggregate als neue Modellsysteme für die Photosynthese ? _____	173
9.1 Literatur _____	176
10 Zusammenfassung _____	178
Anhang _____	181
Danksagung _____	185
Lebenslauf _____	187

1 Einleitung

1.1 Scheibe- oder J-Aggregate

J-Aggregate (oder Scheibe-Aggregate) sind Assoziate von Farbstoffmolekülen, welche im Absorptionsspektrum eine zum Monomer rotverschobene, verschmälerte Absorptionsbande besitzen. Zusätzlich zeigen sie eine nahezu resonante Fluoreszenzemission mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute aus dieser Aggregatbande. Die Aggregate werden bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration in einem polaren Lösungsmittel (z. B. Wasser) gebildet und stehen temperaturabhängig mit den Monomeren im Gleichgewicht.

Der Effekt wurde in den 30er Jahren zeitgleich von *Jelley* [Jelley 1936] und *Scheibe* [Scheibe 1937] in wässrigen Lösungen des Pseudoisocyanin-Chlorids (**PIC**, Abbildung 1.1) entdeckt. *Scheibe* beschrieb das Phänomen als „reversible Polymerisation“ der Chromophore zu grossen Aggregaten [Scheibe 1938 a)]. *Jelley* betrachtete die Aggregate als kleine Kristallite und führte fälschlicherweise das spektroskopische Verhalten auf eine Eigenschaft der Moleküle und nicht der Aggregate zurück [Jelley 1937].

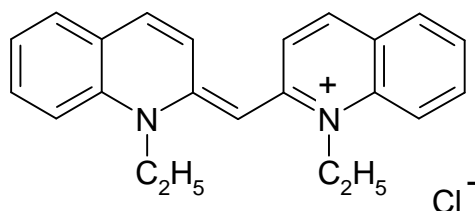


Abbildung 1.1: Strukturformel von **PIC**

Obwohl J-Aggregate seit über 60 Jahren intensiv untersucht wurden, gibt es immer noch keine genauen Vorstellungen über ihre Grösse, ihre Struktur, oder die molekulare Anordnung der Moleküle im Aggregat, wie neuere Publikationen von *Kobayashi et al.* zeigen [Kobayashi 1997, Misawa 1996]. Auf Grund der Strömungsanisotropie von **PIC** Lösungen postulierte *Scheibe* für die J-Aggregate eine längliche Struktur, ähnlich der eines Geldrollenstapels [Scheibe 1938 b)]. *Kuhn et al.* berechneten auf der Grundlage des ausgedehnten Dipolmodells die spektrale Verschiebung bei der Aggregation und postulierten, anstelle einer Leiter- oder Treppenstruktur, eine backsteinartige Struktur [Czikkeley 1970, Bücher 1970].

Die Packung der Chromophore in einer Backsteinstruktur konnte mit Hilfe der Scanning

Force Microscopy (SFM) an Farbstoffmonolagen eines Merocyanins [Wolthaus 1994] und mit Hilfe der optischen Fluoreszenzmikroskopie von Cyaninen auf Silberhalogenid [Maskasky 1991] sichtbar gemacht werden. *Mason* [Mason 1964, Mason 1966] und *Daltrozso* [Daltrozso 1974] führten circular dichroitische Messungen an Mischungen von optisch aktiven Tartraten und **PIC**-Aggregaten durch. Der dabei auftretende Circular dichroismus deutet auf helicale Aggregate hin. *Kirstein* untersuchte die optischen Eigenschaften und Elektronenbeugungen von LB-Schichten zweidimensionaler J-Aggregate von Carbocyaninen [Kirstein 1995 a), Kirstein 1995 b)]. Aus dem Muster der Elektronenbeugung schloss er auf eine Anordnung der Chromophore in einer fischgrätenartigen Struktur. Übereinkunft herrscht darüber, dass J-Aggregate fadenförmige Gebilde aus weit mehr als 10 Molekülen sind. *Scheibe* folgerte aus Fluoreszenzlöschexperimenten, dass die Aggregate aus $10^3 - 10^6$ Molekülen aufgebaut sind [Scheibe 1939]. *Sundström* schloss aus Exciton-Exciton-Annihilationsuntersuchungen auf Domänengrößenⁱ von ca. 10^4 Molekülen [Sundström 1988]. Aus konzentrations- und temperaturabhängigen Absorptionsspektren kann die Anzahl der Moleküle des Aggregats im jeweiligen Konzentrationsbereich abgeschätzt werden. Im Anfangsstadium der Aggregation wurden je nach Farbstoff 4-9 Moleküle ermittelt. Bei Erhöhung der Farbstoffkonzentration wachsen die Aggregate, wobei nach *Daltrozso* die Anzahl der Aggregate in Lösung konstant bleiben soll und sich nur die Aggregatgröße ändert [Daltrozso 1974]. *Stegemeyer* und *Neumann* postulieren dagegen eine über einen weiten Konzentrationsbereich einheitliche Größe von 20-25 Molekülen pro Aggregat, wobei nur die Anzahl der Aggregate mit der Temperatur zunehmen soll [Stegemeyer 1996, Neumann 1996].

Die Anordnung der Moleküle in J-Aggregaten in Lösung ist bis heute unbekannt. Rückschlüsse über die molekulare Packung der Chromophore können aufgrund von Kristallstrukturanalysen gezogen werden [Smith 1974, Scheibe 1970, Dähne, L. 1995 a)]. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und Gegenion entstehen Kristalle mit unterschiedlicher Packung der Chromophore [Wheatley 1959, Kaneda 1977, Dähne, L. 1995 a)].

ⁱ Es sei darauf hingewiesen, dass die **Kohärenzdomäne** die Anzahl an Molekülen beschreibt, die kohärent koppeln, wogegen die **physikalische Größe** die Anzahl der Monomermoleküle angibt, welche ein Aggregat aufbauen.

Schon früh postulierte *Scheibe* aufgrund von Ergebnissen aus Fluoreszenzlöschung und –depolarisation eine Energieleitung in den Aggregaten [Scheibe 1939], wobei die Wanderung der Energie über Tausende von Molekülen stattfindet. Doch erst in den 90er Jahren erlaubte die Fluoreszenzspektroskopie im Picosekundenbereich eine genauere Analyse der Energieleitung [Fidder 1991]. Für die J-Aggregate der Farbstoffe **PIC** und **C2S4 (TDBC)** konnte gezeigt werden, dass bei 4 K die Anregungsenergie kohärent innerhalb bestimmter Domänen (Kohärenzdomänen) delokalisiert ist (Excitonendelokalisation), die sich bei **PIC** über 70 [Durrant 1994] und bei **TDBC** über 40 Moleküle erstreckt [Moll 1995]. Bei Raumtemperatur ergab sich für **TDBC**-Aggregate eine Excitonendelokalisation über 15 Moleküle [Van Burgel 1995]. Auch aus Pump-Probe-Experimenten kann nach *Knoester* die Grösse der Kohärenzdomäne abgeschätzt werden, die zu den gleichen Ergebnissen führen [Knoester 1993]. Das wichtigste Beispiel einer Excitonendelokalisation sind die Antennensysteme der Photosynthese [Kennis 1997].

Auf Silberhalogenidpartikel adsorbierte J-Aggregate [Maskasky 1991] dienen seit langem als spektrale Sensibilisatoren in der Fotografie [Bach 1997]. Da Silberhalogenid nicht für alle Wellenlängen gleich empfindlich ist (Silberbromid bis 520 nm), absorbieren J-Aggregate das längerwellige Licht und übertragen die Energie auf das Silbersalz. Dieser Elektronentransfermechanismus ist in Abbildung 1.2 dargestellt.

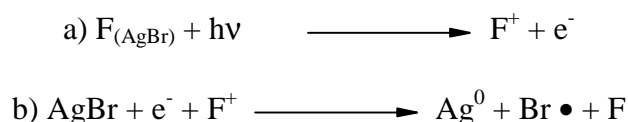


Abbildung 1.2: Mechanismus des Elektronentransfers in der Fotografie.

Das auftreffende Licht entfernt ein Elektron des auf Silberbromid adsorbierten Farbstoffsensibilisators ($F_{(\text{AgBr})}$). Das Elektron wandert durch den Kristall, um mit einem Silberion auf der Oberfläche des Kristalls metallische Silberkeime Ag^0 zu formen. Das Bromatom ($\text{Br} \bullet$) und der Sensibilisator werden dabei wieder zurückgewonnen [Theys 1997]. Auch in der Elektrofotographie werden J-Aggregate als Ladungsträgererzeuger für Elektronentransferprozesse eingesetzt [Bach 1997]. Selbst eine photochemische Wasserspaltung ist mittels der J-Aggregate des **PIC** gelungen [Königstein 1994].

Zur Bestimmung von Membranpotentialen von Mitochondrien werden J-Aggregate des Tetraethyl-Tetrachlorobenzimidacarbocyanin-Chromophors (Abbildung 1.3) eingesetzt [Molecular Probes 1996]. Bei niedrigen Potentialen existiert der Farbstoff als grünfluoreszierendes Monomer, bei höheren Potentialen als rotfluoreszierendes J-Aggregat.

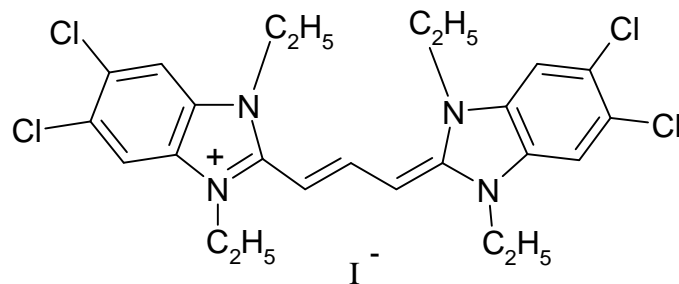


Abbildung 1.3: Struktur des potentialsensitiven Cyaninfarbstoffes.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten von Cyaninfarbstoffen und J-Aggregaten sind bei [Bach 1997] zu finden.

Eine Übersicht über die Morphologie von J-Aggregaten mit Hilfe von bildgebenden Verfahren wird in Abschnitt 5.5 gegeben. Infolge der Vielzahl der über J-Aggregate erscheinenden Publikation (im Jahre 1998 allein 300) konnten in der Einleitung nur wenige relevante Arbeiten zitiert werden.

1.2 Ziel der vorliegenden Arbeit

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit besteht in der spektroskopischen Charakterisierung, sowie der Strukturaufklärung von achiralen und chiralen supramolekularen Architekturen von J-Aggregaten aus achiralen Cyaninfarbstoffen. In Fortführung der Arbeiten zur spontanen und enantioselektiven Bildung von chiralen Farbstoffaggregaten aus achiralen Molekülen [De Rossi 1996] wurden spektroskopische und strukturelle Untersuchungen an Tetrachlorobenzimidacarbocyanin-Farbstoffen mit verschiedenen 1,1'-Dialkyl- und 3,3'-Bis(ω -acidoalkyl)-Gruppen [Pawlik 1997] durchgeführtⁱⁱ. Abbildung 1.4 zeigt den schematischen Aufbau der vorliegenden Arbeit.

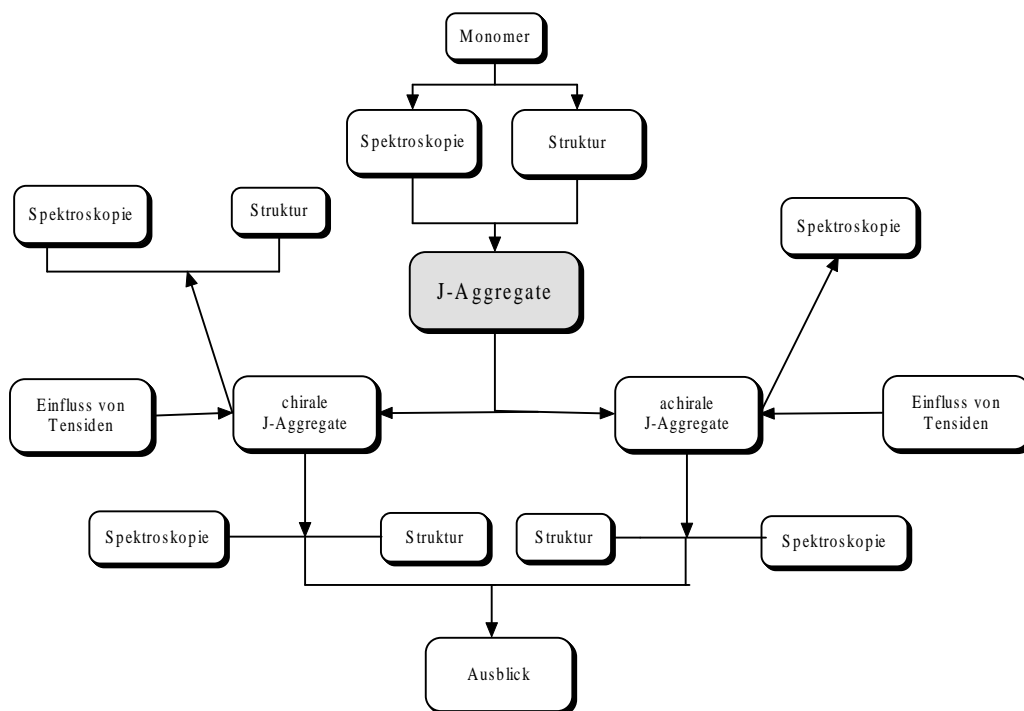


Abbildung 1.4: Schema der vorliegenden Arbeit.

ⁱⁱ Während der Arbeit stellte der Autor fest, dass einige Farbstoffe durch Syntheseprodukt verunreinigt sind. Daraufhin wurden die strukturellen Untersuchungen nur an reinen, von der Firma FEW gelieferten Farbstoffen durchgeführt.

Die Monomermoleküle werden spektroskopisch in Kapitel 3, und die von ihnen gebildeten J-Aggregate in Kapitel 4 untersucht. In Kapitel 5 wird die Struktur und Spektroskopie von chiralen, in Kapitel 6 von achiralen J-Aggregaten zweier Modellfarbstoffe besprochen. Der Einfluss von Tensiden auf die supramolekulare Struktur und die spektroskopischen Eigenschaften der J-Aggregate dieser beiden Modellfarbstoffe wird in Kapitel 7 eingegangen. In Kapitel 8 folgen Untersuchungen zur Chiralität der J-Aggregate eines Modellfarbstoffes. Schliesslich folgt in Kapitel 9 ein Ausblick über die Anwendung von nanostrukturierten J-Aggregaten als Lichtsammelsysteme für die Photosynthese.

1.3 Das Excitonenmodell für J-Aggregate

Die photophysikalischen Eigenschaften von J-Aggregaten können auf der Grundlage des von *Frenkel* eingeführten Excitonenmodells verstanden werden [Frenkel 1931], welches von *Davydov* [Davydov 1971] weiterentwickelt wurde.

Wie im nächsten Abschnitt noch diskutiert wird, führt das delokalisierte π -Elektronensystem der Polymethinfarbstoffe zu einer starken Kopplung einer Vielzahl gleicher Moleküle. Die Stärke der Kopplung hängt nach einem von *McRae* entwickelten Modell von der Grösse des Übergangsdipolmoments des Monomers, ihrer gegenseitigen Orientierung und dem intermolekularen Abstand ab [McRae 1964]. Zusätzlich nimmt man an, dass auch hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle spielen. Durch die Kopplung von N Molekülen spaltet der angeregte Zustand in ein sog. Excitonenband mit N Energieniveaus auf, wobei die Anregungsenergie auf alle Moleküle verteilt ist. Die Zahl N_{del} ist die sog. Kohärenzdomäne oder Delokalisierungslänge. Derartige delokalisierte Anregungen nennt man Frenkel-Excitonen. In Abbildung 1.5 sind die elektronischen Übergänge als Funktion der Anordnung der Übergangsdipolmomente im Aggregat gezeigt [Kasha 1963, McRae 1964].

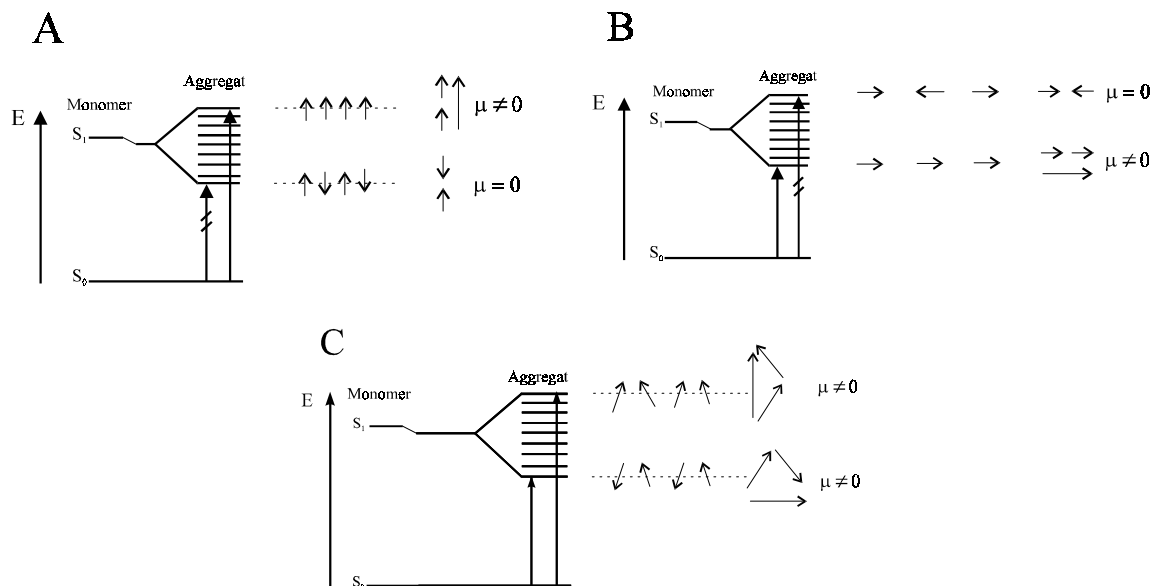


Abbildung 1.5: Elektronische Übergänge als Funktion der Geometrie. Anordnung der Übergangsdipolmomente (durch Pfeile symbolisiert) in einem H-Aggregat (A) und in einem J-Aggregat (B). Bei komplizierterer Anordnung (C) kommt es zur Ausbildung mehrerer Absorptionsbanden. In den Abbildungen ist jeweils das Gesamtübergangsdipolmoment μ eingezeichnet.

Bei Anordnung von Molekülen in einer sog. „Sandwich“-Anordnung (A, Abbildung 1.5) ist nach *McRae* und *Kasha* nur der oberste excitonische Zustand optisch anregbar, da nur dort das Gesamtübergangsdipolmoment μ ungleich 0 ist. Dies führt zu einer gegenüber dem Monomer blauverschobenen (= **hypsochrom**) Absorptionsbande. Diese Aggregate werden **H-Aggregate** genannt. Bei einer sog. „in-line“ Anordnung (B, Abbildung 1.5) ist aus dem gleichen Grund nur der unterste excitonische Zustand optisch anregbar, was zu einer gegenüber dem Monomer rotverschobenen Absorptionsbande führt, welche aufgrund der „Austauschverschmälerung“ (durch Mittelung über viele Moleküle sind die lokalen Energieunterschiede ausgeglichen) [Knapp 1984], eine geringere Halbwertsbreite im Vergleich zur Monomerbande besitzt. Diese Aggregate werden J- oder Scheibe-Aggregate genannt. Bei Aggregaten, die eine kompliziertere Struktur besitzen (C, Abbildung 1.5), sind mehrere Absorptionsbanden zu erwarten. Da in diesem Fall die Übergangsdipolmomente nicht mehr parallel stehen, sondern z. B. in einer Zick-Zack-Struktur angeordnet sind, ist sowohl der unterste als auch der oberste Zustand optisch anregbar, so dass im Vergleich zum Monomer eine blau- und eine rotverschobene Absorptionsbande entsteht. Diese Erscheinung wird Davydov-Aufspaltung genannt [Davydov 1971]. Für

eine Fischgrätenanordnung [Kirstein 1995 a)] oder zyklische Aggregate in Form von Zylindern [Kuhn 1996] oder Ringen [Spitz 1999], wurden mehrere zum Monomer rotverschobene Absorptionsbanden berechnet.

Zwischen den beiden in Abbildung 1.5 gezeigten Extremfällen einer „sandwich“- oder einer „in-line“-Anordnung gibt es beliebige Übergänge, die vom Winkel α abhängen, den die Übergangsdipolmomente von parallel angeordneten Farbstoffmolekülen zur Aggregatachse einnehmen (Abbildung 1.6). Ist α grösser als 54.7° (90° in Bild A, Abbildung 1.5) entstehen H-Aggregate, ist dieser kleiner als 54.7° (0° in Bild B, Abbildung 1.5) entstehen dagegen J-Aggregate.

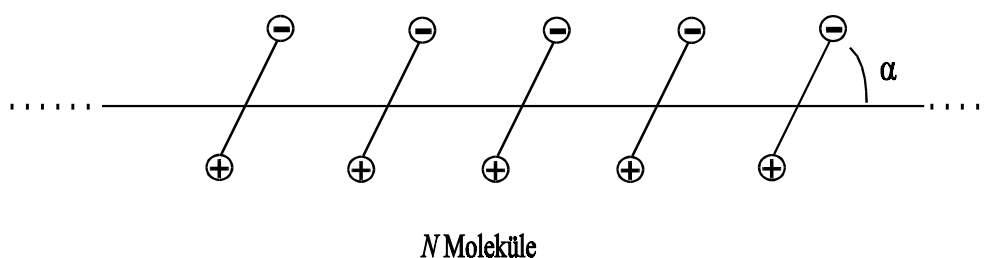


Abbildung 1.6: Lineare Kette von N identischen Molekülen, die parallel ausgerichtet und um einen Winkel α gegenüber der Aggregatachse gekippt sind. Dargestellt sind die Übergangsdipolmomente der Moleküle.

1.4 Zwischenmolekulare Wechselwirkungskräfte in supramolekularen Systemen

Mit der Entwicklung der supramolekularen Chemie wurden intensive Anstrengungen unternommen, die beim Aufbau der Systeme wirksamen Wechselwirkungskräfte aufzuklären [Vögtle 1992]. Als wesentliche Triebkräfte bei der Selbstorganisation von Molekülen gelten heute Wasserstoffbrückenbindungen [Huyskens 1991], hydrophobe Wechselwirkungen [Tanford 1980], Coulomb Anziehung [Evans 1994] und van-der-Waals Wechselwirkungen [Evans 1994]. Gelegentlich werden auch Kation- π - [Dougherty 1996] und π - π -Wechselwirkungen genannt [Fuhrhop 1994, Reek 1997].

H-Brückenbindungen vermitteln zum Beispiel sowohl den Aufbau von einzelnen Protein- und DNA-Helices als auch den Zusammenhalt der DNA-Doppelhelix [Watson 1953]. Auch bei zahlreichen anderen supramolekularen Systemen, zum Beispiel den Wirt-Gast-Komplexen und bioorganischen Molekülen (Calixarene, Porphyrine) spielen H-Brücken eine dominierende Rolle [Vögtle 1992]. Die Architektur der Wasserstoffbrücken ist anhand von Röntgenstrukturanalysen sehr genau bekannt. Ihre Bindungsstärke liegt zwischen 10 und 35 kJ/Mol [Huyskens 1991, Reek 1997].

Hydrophobe Wechselwirkungen treten insbesondere in Lösungen von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in wässrigen Medien auf [Tanford 1980, Blokzijl 1993]. Der durch die Assoziation von unpolaren Verbindungen erzielte Gewinn an freier Energie gegenüber der sonst notwendigen Solvation der einzelnen Moleküle beträgt bei alkylgruppenhaltigen Molekülen etwa 3.5 kJ/Mol pro Methylengruppe, das heisst beispielsweise für eine Octylgruppe 28.5 kJ/Mol [Tanford 1980]. Für N-alkylsubstituierte Benzthiacarbocyanine wurden dagegen nur 0.75 bis 1.60 kJ/Mol pro Methylengruppe, das heisst, für eine Octylgruppe 3 bis 13 kJ/Mol gefunden [Raihkina 1991].

Elektrostatische Anziehungskräfte treten in Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Komplexen auf, bei denen es infolge zwischenmolekularer Wechselwirkung zu einer Polarisierung des π -Elektronensystems oder n-Elektronen vom Donor in Richtung auf den Akzeptor kommt, so dass der Donor eine partiell positive, der Akzeptor dagegen eine partiell negative Ladung annimmt. Die im Grundzustand in der Regel sehr geringe Elektronenverschiebung wird bei Lichtanregung drastisch verstärkt, so dass derartige Übergänge als Charge-Transfer(CT)-Übergänge bezeichnet werden. Ist die Polarisierung bereits im Elektronengrundzustand nahezu vollständig, entstehen elektrisch leitfähige „Organische Metalle“ [Vögtle 1992]. Die Bindungsenthalpien in EDA-Komplexen liegen zwischen 5.4 kJ/Mol (Iod mit Benzol) und 52.3 kJ/Mol (Iod mit Tri-*n*-Butylamin) [Briegleb 1961], bei Abständen zwischen 2-3 Å. Bei einer lokalisierten positiven Elektronenladung im Abstand von 3.5 Å zu einer negativen Elektronenla-

dung, dem üblichen Abstand von zwei miteinander wechselwirkenden Molekülen, würde sie 400 kJ/Mol betragen. Beispielsweise beträgt die Ionenbindung zwischen Cl^- und Na^+ im Abstand von 0.276 nm 504 kJ/Mol, das heisst, die Elektronenpolarisation in üblichen EDA-Komplexen muss bedeutend geringer sein.

Kation- π -Wechselwirkungen werden zwischen aromatischen Systemen und Kationen gefunden. Die Wechselwirkung geschieht dabei durch elektrostatische Anziehung zwischen der positiven Ladung und dem Quadrupolmoment des Aromaten. Bei einer Vielzahl von Proteinen, welche kationische Liganden oder Substrate binden, sind hauptsächlich Kation- π -Wechselwirkungen verantwortlich [Dougherty 1996].

Alle unspezifischen Wechselwirkungen zwischen Molekülen werden unter dem Begriff der **Van-der-Waals- oder Dispersionskräfte** zusammengefasst. Im Gegensatz zu den zuvor genannten, auf wenige Angstrom lokalisierte Kräfte wirken sie über wesentlich größere Bereiche („longe-range interactions“). Dispersionskräfte sind auch die Ursache für die zuvor genannte gegenseitige Ladungsinduktion in molekularen Komplexen infolge der Polarisierung ihres π -Elektronensystems. Abgeschätzt aus den molaren Verdampfungsenthalpien betragen sie bei unpolaren Molekülen, wie Benzol oder *n*-Octan 30 bis 40 kJ/Mol. Bei polaren Molekülen, wie *n*-Hexanol, gehen die Werte auf 60 kJ/Mol hoch [Huyskens 1991].

Im Falle konjugierter Moleküle kann die Stärke möglicher Dispersionswechselwirkungen auch aus der optischen Polarisierbarkeit abgeschätzt werden, die ihrerseits mittels Refraktionsmessungen experimentell bestimmt werden kann. Berechnet man in homologen Verbindungsreihen die optische Polarisierbarkeit pro π -Elektron, indem man die Polarisierbarkeit der σ -Elektronen als Inkremente abzieht, so ergibt sich eine signifikante Zunahme der π -Elektronen-Polarisierbarkeit in der Reihenfolge:

linear kondensierte Aromaten (Benzol, Anthracen etc.) \leq Polyene (Butadien, Hexatrien, etc.) \ll Polymethincyanine (Monomethin, Trimethin, etc.).

Demzufolge sind Polymethine die bei Weitem am leichtesten polarisierbaren konjugierten Ver-

bindungen [Dähne, S. 1972].

Über Ursache und Mechanismus der **π - π -Wechselwirkungen** bei konjugierten Verbindungen gibt es bisher nur recht vage und zum Teil widersprüchliche Aussagen. Im Prinzip können je nach Stärke der Wechselwirkung vier Typen unterschieden werden:

1. Schwache Begegnungskomplexe wurden zum Beispiel als Vorstufe elektrophiler Reaktionen an Polyenen und Aromaten nachgewiesen, bei denen das elektrophile Reagenz zunächst mit zwei benachbarten π -Elektronen koordiniert ist [Christen 1990]. Im Falle vinyloger Mero-cyaninfarbstoffe (der Homologen des Dimethylformamids) wurde eine Koordinierung von Benzolmolekülen mit ihren Ebenen über dem Stickstoffatom liegend mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen [Radeaglia 1966]. In allen Fällen treten keine neuen Absorptionsbanden im UV/Vis-Bereich auf, unter Umständen allerdings geringe Verschiebungen der Bandenlage.

2. In Elektronen-Donor-Akzeptor (EDA)-Komplexe aus aromatischen Molekülen kommt es, wie bereits erwähnt, infolge von Dispersionskräften zu einer Polarisierung der π -Elektronen in Richtung zum Akzeptor, so dass die Partner der im Grundzustand zumeist sehr schwachen Komplexe durch Coulombkräfte zusammengehalten werden. Wie bereits erwähnt, bewirkt Lichtanregung von Charge-Transfer-Komplexen einen sogenannten Charge-Transfer(CT)-Übergang, bei dem das bereits polarisierte π -Elektron des Donors weiter in Richtung zum Akzeptor transferiert wird. CT-Übergänge sind anhand einer neuen, langwellig verschobenen Absorptionsbande zumeist sehr geringer Intensität und großer Halbwertsbreite erkennbar. Die grosse Halbwertsbreite deutet auf eine starke Beteiligung von Schwingungsübergängen und damit auf einen relativ geringen Ordnungszustand der Komplexe hin. Die quantenmechanische Theorie für die Wechselwirkung zwischen Donor und Akzeptor wurde von *Mulliken* geliefert [Mulliken 1952].

3. In den H- und J-Aggregaten organischer Farbstoffe organisieren sich (mit Ausnahmen

von einigen Mischaggregaten zwischen sehr ähnlichen Farbstoffchromophoren) stets identische Moleküle zu supramolekularen Strukturen. Diese können auch gleichsinnig geladene Farbstoffionen sein, so dass bei der Aggregation zusätzlich deren Coulombabstoßung überwunden werden muss.

Wie bereits in Abschnitt 1.3 erwähnt ist, die Aggregation anhand neuer, im Vergleich zur Monomerbande nach Blau (H-) oder Rot (J- Absorptionsbanden) zu erkennen. Die Intensität dieser Banden ist im Vergleich zu CT-Übergängen um mehrere Größenordnungen höher. Die Komplexbildung zwischen Farbstoffmolekülen kann im Gegensatz zu CT-Komplexen sogar zum Verschwinden der Monomerabsorption führen.

Besonders interessant ist das Verhalten der J-Aggregate mit ihren rotverschobenen Absorptionsbanden. Wie in dieser Arbeit noch gezeigt wird, besitzen sie mit Werten bis zu 1 Millionen $\text{cm}^2/\text{mmol} \times \text{Monomer}$ die größten molaren Extinktionskoeffizienten, die je bei organischen Verbindungen gefunden wurden. Da dies mit einer extrem geringen Halbwertsbreite der Absorptionsbande in der Größenordnung von 100 cm^{-1} und einer sehr intensiven, ebenso schmalen Resonanzfluoreszenz verbunden ist, können bei der Lichtabsorption von J-Aggregaten kaum Phononenübergänge beteiligt sein. Dies weist auf einen sehr hohen Ordnungszustand sowohl im Grundzustand als auch im excitonisch angeregten Zustand von J-Aggregaten hin, worauf bereits *Scheibe* hingewiesen hat [Scheibe 1937]. Damit übereinstimmend sind die Assoziationsenthalpien von J-Aggregaten wesentlich größer als bei allen anderen molekularen Komplexen (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Assoziationsenthalpien verschiedener Cyaninfarbstoffe.

Farbstoff	Assoziationsenthalpie ($-\Delta H_J$) für Dimere	Literatur
Oxacarbocyanine	80 kJ/Mol	Matsubara 1991
Thiacarbocyanin	50 kJ/Mol	Tanaka 1993
PIC	63 kJ/Mol	Daltrozzo 1974
C2S4	96 kJ/Mol	Makio 1980

Auf Grund ihres außergewöhnlichen spektroskopischen Verhaltens wurden J-Aggregate bereits sehr früh als künstliche Lichtsammelsystem für die Photosynthese vorgeschlagen [Moebius 1978].

In Falle der Komplexe von identischen Molekülen spricht man von einem „charge resonance“.

Eine theoretische Deutung des erstaunlichen Verhaltens von molekularen Komplexen aus identischen Molekülen geht auf *Suzuki* zurück. Er nimmt bei Lichtabsorption eines Komplexes symmetrische Oszillation von Ladung zwischen den Komplexpartnern an, was er als Charge Resonance(CR)-Komplex und entsprechend bei Lichtanregung als CR-Übergang bezeichnet hat. Nachher wurde gelegentlich auch die Bezeichnung „Two-Way Charge Transfer“ vorgeschlagen, die sich jedoch nicht durchgesetzt hat [Suzuki 1967].

Erstaunlicherweise wird das CR-Modell in der Literatur bisher kaum verwendet. Stattdessen spricht man von einer „Kopplung der Übergangsdipolmomente“ oder einer „intermolekularen Dipolkopplung“ was dem spezifischen Charakter von molekularen Komplexen aus identischen Molekülen kaum gerecht wird. *Dähne* und *Ritschl* haben die Vorstellung einer intramolekularen „Charge Resonance“ auf hochsymmetrische monomere Polymethinfarbstoffmoleküle ü-

bertragen, bei denen man ebenfalls nicht von einem „Charge Transfer“ von der einen Molekülseite in Richtung auf eine andere Seite sprechen kann, und die ebenfalls eine außergewöhnlich intensive Lichtabsorption zeigen [Dähne, S. 1989]. Kürzlich verwendeten *Ohno et al.* CR-Übergänge bei der Interpretation der komplizierten Spektren von Porphyrin-J-Aggregaten [Ohno 1999].

4. Exciplexe und Excimere

Im Gegensatz zu Polymethinfarbstoffen, die bereits im elektronischen Grundzustand stabile Aggregate zwischen identischen Molekülen bilden, ist dies bei typischen aromatischen Molekülen (Pyren, Benzol, Naphthalin, Perylen) nur im elektronischen Anregungszustand möglich [Förster 1969]. Dabei bildet ein angeregtes Molekül mit einem Molekül im Grundzustand im Falle gleicher Moleküle, „Excimere“ (excited dimers), im Falle von ungleichen Molekülen „Exciplexe“ (excited complex). Die Folge ist, dass im Absorptionsspektrum keine spektralen Veränderungen auftreten, während im Fluoreszenzspektrum eine neue, langwellige und recht breite Emission entsteht [Birks 1970]. Es ist naheliegend, die Excimerenbande CR-Übergängen, und die der Exciplexe CT-Übergängen zuzuordnen. Die Dissoziationsenthalpie des Pyren-Excimeren liegt bei 46 kJ/Mol [Förster 1969].

Abschließend ist zu überlegen, warum sich bei zwischenmolekularen π - π Wechselwirkungen die Polymethinfarbstoffe so anders als alle anderen konjugierten organischen Verbindungen verhalten. Da es hierzu noch keine grundlegenden theoretischen Arbeiten gibt, sollen hier wenigstens einige phänomenologischen Gesichtspunkte zusammengetragen werden.

Auf die extrem hohe optische π -Elektronen-Polarisierbarkeit von Polymethinen wurde bereits hingewiesen. Eine gegenseitige Ladungsinduktion infolge von Dispersionswechselwirkungen sollte daher bei polymethinischen Verbindungen besonders leicht möglich sein. Es ist naheliegend anzunehmen, dass dieser Effekt durch die unikale π -Elektronenstruktur der Polymethine noch verstärkt wird. Bekanntlich weisen Polymethine im Gegensatz zu aromatischen

und polyenischen Verbindungen eine Alternierung der π -Elektronendichten entlang der konjugierten Kette von sp^2 -hybridisierten Atomen auf, wodurch eine Ladungsalternierung mit abwechselnd positiven und negativen Ladungszentren bewirkt wird [Dähne, S. 1978, Bach 1997]. Diese Ladungsalternierung tritt auch in negativ oder positiv geladenen Farbstoffionen auf, wobei sie sich speziell beim 1,7 - Bisdimethylaminoheptamethinkation (BDH^+) über die Stickstoffatome hinaus fortsetzt, so dass sich die positive Ladung zum Teil bei den Methylgruppen befindet und die Stickstoffatome negativ geladen sind (Abbildung 1.7) [Dähne, L. 1996].

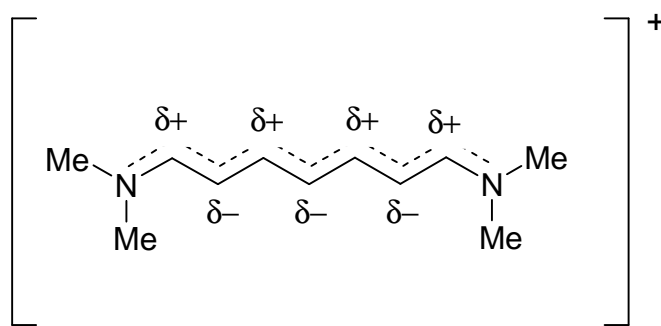


Abbildung 1.7: Ladungsalternanz des BDH^+ .

Damit haben Polymethine hinsichtlich möglicher zwischenmolekularer Wechselwirkungen zwei wesentliche Vorteile: Einmal besitzen sie eine große π -Elektronendelokalisierung über ungewöhnlich weite Bereiche. Dadurch ist das π -Elektronensystem polymethinischer Verbindungen durch äußere Einflüsse besonders leicht beeinflussbar. So bewirkt beispielsweise ein in Bezug auf den Polymethinchromophor nicht zentrosymmetrischer Einbau von Gegenionen in Kristallen von ionischen Farbstoffen eine signifikante Polarisierung des π -Elektronensystems in Richtung auf eine lokalisierte Grenzstruktur [Dähne, L. 1995 b)].

Zum anderen ist es denkbar, dass die starke polymethinische Ladungsalternierung bereits ohne gegenseitige Ladungsinduktion zwischenmolekulare Wechselwirkungen befördern, indem sich die negativen Zentren des einen Chromophors den positiven Zentren des anderen Chro-

mophors optimal nähern. Dies könnte beispielsweise eine Erklärung dafür sein, dass die Assoziationsenthalpien eines Octamers von **C2S4 (TDBC)** (Tabelle 1.1) mit 380 kJ/Mol [Makio 1980] fast ebenso gross ist wie die einer reinen Ionenbindung von Na^+Cl^- im gleichen Abstand wie die Farbstoffchromophore (397 kJ/Mol).

1.5 Literatur

- Bach 1997: G. Bach und S. Daehne, in *RODD'S Chemistry of Carbon Compounds Vol. IV^B*, M. Sainsbury (Ed.), Amsterdam, Elsevier Science, **1997**, 383
- Barlow 1999: S. Barlow, L. M. Henling, M. W. Day und S. R. Marder, *Chem. Commun.* **1999**, 1567
- Birks 1970: J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, London, Wiley-Interscience, **1970**
- Blokzijl 1993: W. Blokzijl und J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1610
- Bücher 1970: H. Bücher und H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 183
- Briegleb 1961: G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Berlin, Springer-Verlag, **1961**
- Czikkeley 1970: V. Czikkeley, H. D. Försterling, und H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 11
- Christen 1990: H. R. Christen, F. Vögtle, *Organische Chemie I*, 1. Auflage, Frankfurt am Main, Salle und Sauerländer, **1990**
- Dähne, L. 1995 a): L. Dähne, G. Reck, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 40
- Dähne, L. 1995 b): L. Dähne, G. Reck, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 735
- Dähne, L. 1996: L. Dähne, *Supramolekulare Farbstoffsysteme - Struktur und spektroskopische Eigenschaften*, Habilitation, Freie Universität Berlin, Berlin, **1996**
- Dähne, S. 1972: S. Dähne, K.-D. Nolte, *Chem. Commun.* **1972**, 1056
- Dähne, S. 1977: S. Dähne, S. Kulpe, *Structural Principles of Unsaturated Organic Compounds*, *Abh. Akad. Wiss. DDR*, 8, Berlin, Akademie-Verlag, **1977**
- Dähne, S. 1978: S. Dähne, *Science* **1978**, 199, 1163
- Dähne, S. 1989: S. Dähne, F. Ritschl, in *Recent Developments in Molecular Spectroscopy*, B. Jordanov, N. Kirov, P. Simova (Ed.), Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, World Scientific, **1989**, 549
- Daltrozzo 1974: E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, und F. Haimerl, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18 (4), 441

- Davydov 1971: A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, New York, Plenum Press, **1971**
- De Rossi 1996: U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers und H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 827
- Dougherty 1996: D. A. Dougherty, *Science* **1996**, *271*, 163
- Durrant 1994: J. R. Durrant, J. Knoester, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *222*, 450
- Evans 1994: D. F. Evans, H. Wennerström, *The colloidal domain: where physics, chemistry, biology and technology meet*, Weinheim, VCH Publishers, **1994**
- Fidder 1991: H. Fidder, J. Terpstra, und D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (10), 6895
- Förster 1969: T. Förster, *Angew. Chem.* **1969**, *81* (10), 364
- Frenkel 1931: J. I. Frenkel, *Phys. Rev.* **1931**, *37*, 17 und 1276
- Fuhrhop 1994: J.-H. Fuhrhop und J. Köning, *Membranes and Molecular Assemblies: The Synthetic Approach*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, **1994**
- Huyskens 1991: P. L. Huyskens, W. A. P. Luck. T. Zeegers-Huyskens (Ed.), *Intermolecular Forces*, Berlin, Springer-Verlag, **1991**
- Jelley 1936: E. E. Jelley, *Nature* **1936**, *138*, 1009
- Jelley 1937: E. E. Jelley, *Nature* **1937**, *139*, 631
- Kaneda 1977: T. Kaneda, S. Yoon, und J. Tanaka, *Acta Cryst. B* **1977**, *33*, 2065
- Kasha 1963: M. Kasha, *Rad. Res* **1963**, *20*, 55
- Kennis 1997: J. T. M. Kennis, A. M. Streltsov, H. Permentier, T. J. Aartsma, und J. Amesz, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8369
- Kirstein 1995 a): S. Kirstein und H. Möhwald, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (2), 826
- Kirstein 1995 b): S. Kirstein, R. Steitz, R. Garbella, und H. Möhwald, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (2), 818
- Knapp 1984: E. W. Knapp, *Chem. Phys.* **1984**, *85*, 73
- Knoester 1993: J. Knoester, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8466
- Kobayashi 1997: T. Kobayashi, K. Misawa, *J. Luminesc.* **1997**, *72-74*, 38
- Königstein 1994: C. Königstein und R. Bauer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, *31*, 535
- Kuhn 1996: H. Kuhn und C. Kuhn, in *J-Aggregates*, T. Kobayashi (Ed.), Singapore, World Scientific Publishing, **1996**, 1
- Makio 1980: S. Makio, N. Kanamaru, und J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3120
- Maskasky 1991: J. E. Maskasky, *Langmuir* **1991**, *7*, 407
- Mason 1964: S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 119

-
- Mason 1966: S. F. Mason, W. Foerst, in *Optische Anregung organischer Systeme*, Weinheim, Verlag Chemie, **1966**, 143
- Matsubara 1991: T. Matsubara, T. Tanaka, *J. Imag. Sci.* **1991**, 35 (4), 274
- McRae 1964: E. G. McRae, M. Kasha, in *Photophysical Processes in Radiation Biology*, L. Augenstein, R. Mason, B. Rosenberg (Ed.), New York, Academic Press, **1964**, 23
- Misawa 1996: K. Misawa und T. Kobayashi, *Hierarchical Structure in Oriented J-Aggregates, in J-Aggregates*, T. Kobayashi (Ed.), Singapore, World Scientific Publishing, **1996**, 41
- Moebius 1978: D. Moebius, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1978**, 82, 848
- Molecular Probes 1996: *Handbook of Fluorescent Probes and Research Chemicals*, R. P. Haugland (Ed.), Sixth Edition, Eugene, Molecular Probes, **1996**, 269
- Moll 1995: J. Moll, S. Daehne, J. R. Durrant, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6362
- Mulliken 1952: R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 811
- Neumann 1996: B. Neumann und B. Pollmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 1, 15
- Ohno 1999: O. Ohno, Y. Kaizu, und H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1999**, 5, 4128
- Pawlik 1997: A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Daehne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5646
- Radeglia 1966: R. Radeglia, S. Dähne, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1966**, 70, 745
- Raikhina 1991: R.D. Raikhina, E.B. Lifshits, I.I. Eventova, *Ukrain. Khim. Zh.* **1991**, 57, 534
- Reek 1997: J. N. H. Reek, A. H. Priem, H. Engelkamp, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9956
- Scheibe 1937: G. Scheibe, *Angew. Chem.* **1937**, 50, 51 u. 212
- Scheibe 1938 a): G. Scheibe, *Kolloid-Zeitschrift* **1938**, 82 (1), 1
- Scheibe 1938 b): G. Scheibe, L. Kandler, *Naturwiss.* **1938**, 24/25, 412
- Scheibe 1939: G. Scheibe, A. Schöntag, F. Katheder, *Naturwiss.* **1939**, 29, 499
- Scheibe 1970: G. Scheibe, F. Haimerl und W. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 35, 3067
- Smith 1974: D. L. Smith, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18 (3), 309
- Spitz 1999: C. Spitz, *Exzitonische Anregungen in zylindrischen J-Aggregaten von organischen Farbstoffen*, Dissertation am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, **1999**, www.diss.fu-berlin/1999/15
- Stegemeyer 1996: H. Stegemeyer und F. Stöckel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1996**, 1, 9
- Sundström 1988: V. Sundström, T. Gilbro, R. A. Gadonas, und A. Piskarskas, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2754

Suzuki 1967: H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules*, New York, Academic Press, **1967**

Tanaka 1993: T. Tanaka, T. Matsubara, *J. Imag. Sci. Techn.* **1993**, 37 (6), 585

Tanford 1980: C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, New York, John Wiley & Sons, **1980**

Theys 1997: R. D. Theys und G. Sosnovsky, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 83

Van Burgel 1995: M. Van Burgel, D. A. Wiersma, und K. Duppen, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 20

Vögtle 1992: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2. Auflage, Stuttgart, Teubner, **1992**

Watson 1953: J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737

Wheatley 1959: P. J. Wheatley, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3245 und 4096

Wolthaus 1994: L. Wolthaus, A. Schaper, D. Möbius, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 225, 322

2 Experimentelle Bedingungen

2.1 Untersuchte Farbstoffe

Die für die Untersuchungen verwendeten 5,5',6,6'-Tetrachlorobenzimidacarbocyaninfarbstoffe sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt. Die zugrundegelegten Molmassen der einzelnen Farbstoffe sind in der Tabelle angegeben. Soweit bekannt, wurde das von Farbstoff zu Farbstoff schwankende Verhältnis zwischen Farbstoffbromid und Farbstoffbetain (vgl. Abbildung 2.1) in den Molmassen berücksichtigt und als Fußnote in Tabelle 2.1 angegeben. Die Farbstoffe wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [De Rossi 1995, Pawlik 1996]. Die Farbstoffe **C8O3**, **C8O4**, **C2S4** und **C8S2** wurden von der Firma FEW Wolfen erhalten. Um verschiedene Farbstoffe vergleichen zu können, wurde die Abkürzung **CmXn** eingeführt. **Cm** beschreibt die Kettenlänge der 1,1'-Di-*n*-alkylsubstituenten. **X** steht für die Acidogruppen der 3,3'-Di-(ω -acido-*n*-alkyl)-substituenten. **X = O** bedeutet Carboxylgruppen $-\text{CO}_2\text{H}$ und **X = S** Sulfonsäuregruppen $-\text{SO}_3\text{H}$. Der Index **n** gibt die Kettenlänge der ω -Acidoalkylgruppen an.

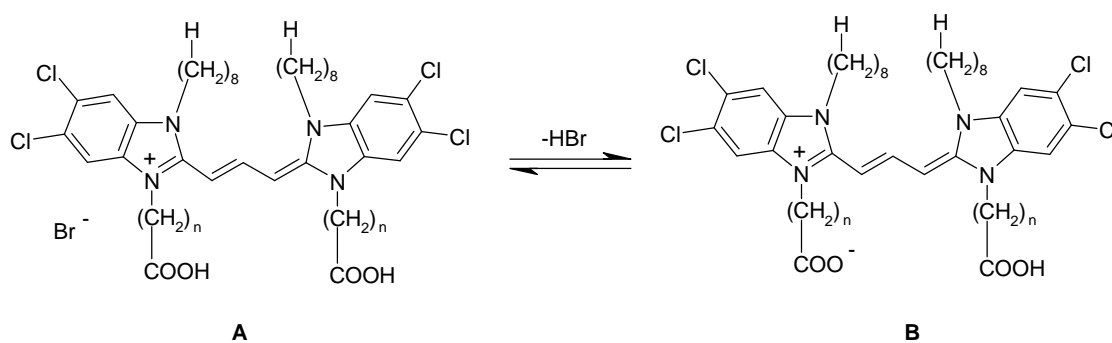
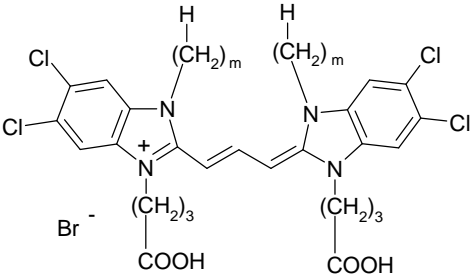
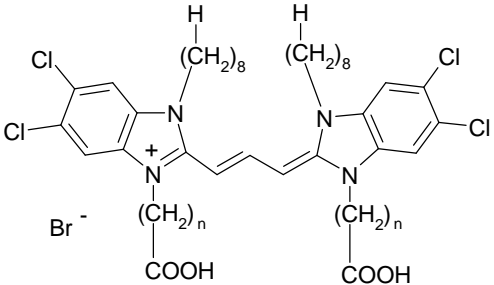
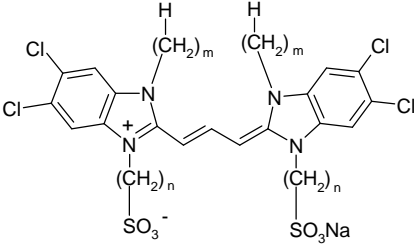
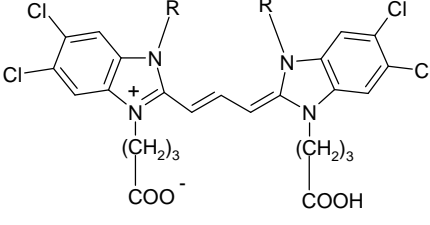


Abbildung 2.1: Bromid (A)-Betain (B) Gleichgewicht der Farbstoffe der Serie B

Tabelle 2.1: Strukturformel des Tetrachlorobenzimidacarbocyaninchromophors mit unterschiedlichen Substituenten, Bezeichnung und Molmasse der untersuchten Farbstoffe

Strukturformel	Bezeichnung	M [g/mol]
CmO3 (Serie A)		
	C2O3 (m=2)	721.31
	C4O3 (m=4)	777.45
	C6O3 (m=6)	833.52
	C7O3 (m=7)	861.57
	C8O3 (m=8)	a)
	C10O3 (m=10)	945.73
	C11O3 (m=11)	991.93 ^{b)}
	C12O3 (m=12)	1001.83
	C13O3 (m=13)	1029.89
C8On (Serie B)		
	C8O1 (n=1)	783.68 ^{c)}
	C8O2 (n=2)	861.57
	C8O3 (n=3)	a)
	C8O4 (n=4)	837.68 ^{d)}
	C8O5 (n=5)	908.94 ^{c)}

Fortsetzung Tabelle 2.1

CmSn (Serie C)		
	C2S3 (m=2, n=3)	734.47
	C2S4 (m=2, n=4)	870.52 ^{e)}
	C4S4 (m=4, n=4)	869.63
	C8S2 (m=8, n=2)	874.75
	C8S3 (m=8, n=3)	978.82
	C8S4 (m=8, n=4)	982.15
Serie D		
	C(O3) ₄ ⁱⁱⁱ	765.47 ^{d)}
	(R=-(CH ₂) ₃ -COOH)	
	C8O3-PF	1276.47 ^{d)}
	(R=-(CH ₂) ₂ -(CF ₂) ₆ -F)	

^{a)} Der Farbstoff wird in zwei Reinheitsstufen verwendet. Reinheitsstufe I besteht aus einer Mischung aus Farbstoffbetain, Farbstoffbromid (46,4%) mit 1.5 Mol Kristallwasser vor (M = 846 g/mol). In der höchsten Reinheitsstufe II liegt der Farbstoff als Betain mit 0.5 Mol Dimethylsulfoxid vor (M = 864.78 g/mol).

^{b)} Die Elementaranalyse ergab ein Lithiumsalzbetain

^{c)} Die Farbstoffe liegen hauptsächlich als Betain vor (C8O1: 95%, C8O5: 90%)

^{d)} Die Farbstoffe liegen vollständig als Betain vor

^{e)} Der Farbstoff enthält 6 Mol Kristallwasser

ⁱⁱⁱ 1,1',3,3'-tetra-3-carboxy-*n*-propyl-5,5',6,6'-tetrachlorobenzimidacarbocyanin

2.2 Analytik der Farbstoffe

Da sich bei den Untersuchungen der J-Aggregate (siehe Kapitel 4) herausstellte, dass die Art der Aggregatbildung nicht nur von den Präparationsbedingungen der Lösungen sondern auch in äußerst empfindlichem Maße von der Reinheit und dem Dispersionsgrad der synthetisierten Farbstoffproben abhängt, wurden zunächst umfangreiche analytische Untersuchungen am Farbstoff **C803** durchgeführt, in die gelegentlich weitere Farbstoffe einbezogen wurden. Von **C803** waren vier Proben [zwei von Mitarbeitern synthetisierte Proben (Probe I und II), eine käufliche erworbene (Probe III), welche noch umkristallisiert wurde (Probe IV)] unterschiedlicher Konvenienz verfügbar. Obwohl diese Proben laut Elementaranalyse als analytisch rein galten, stellte es sich heraus, dass die Proben I und II mehr oder weniger Verunreinigung enthielten. Erst durch Umkristallisation von Probe III konnte schliesslich ein hochreiner Farbstoff (Probe IV) erhalten werden. Bedauerlicherweise reichte die Probenmenge der Proben I und II nicht aus, um in allen Fällen systematische Untersuchungen zur Probenreinheit durchführen zu können.

2.2.1 Molarer Extinktionskoeffizient

Tabelle 2.2 enthält die maximalen molare Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} der längstwelligsten Absorptionsbande der Farbstoffmonomere gelöst in Dimethylsulfoxid (DMSO). Die angegebenen Werte sind jeweils Mittelwerte aus drei unterschiedlichen Einwaagen, wobei der Fehler stets kleiner als 5% war. Das längstwellige Absorptionsmaximum aller drei Proben ist identisch und liegt bei 528 nm. Der geringere molare Extinktionskoeffizient der Proben I und II deutet auf Verunreinigungen und eventuell auf Betainbildung hin. Durch Umkristallisieren der Probe III des Farbstoffes **C803** aus DMSO wurde ein molarer Extinktionskoeffizient von $185000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$ erreicht.

Die Proben I und II wurden gereinigt, indem der Farbstoff in DMSO gelöst und anschliessend durch Zusatz von Wasser ausgefällt wurde. Offensichtlich werden dabei mehr oder weniger grosse Anteile des Vorproduktes **C803/2** (Abbildung 2.2) mit ausgefällt, was von den Autoren offensichtlich nicht erkannt wurde, weil der Farbstoff und das Vorprodukt nahezu die gleiche Elementarzusammensetzung ($\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{BrCl}_2\text{N}_2\text{O}_2$, $M = 482.29 \text{ g/mol}$) haben. Um zu

testen, inwieweit **C8O3/2** durch Umkristallisation aus DMSO entfernt werden kann, wurden Mischungen aus reinem **C8O3** mit dem Vorprodukt **C8O3/2** im Molverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 umkristallisiert. Der maximale molare Extinktionskoeffizienten in DMSO der Proben zeigt, dass die Farbstoffe, bereits nach einem Umkristallisationsschritt, in 98%iger Reinheit vorliegen. Allerdings konnten nur 50% Ausbeute erreicht werden.

Tabelle 2.2: Molare Extinktion der längstwelligen Absorptionsbande der Monomere in DMSO

	Verfügbare Menge [mg]	Synthesedatum	Reinigungs- methode	ϵ_{\max} (in DMSO) [cm ² /mmol]
Probe I ^{a)}	300	Mai 1995	Umfällen aus DMSO mittels H ₂ O	69000 (DMSO)
Probe II ^{b)}	500	Juni 1997	umfällen aus DMSO mittels H ₂ O	64000 (DMSO)
Probe III ^{c)}	4000	Januar 1998	Auswaschen mit HCCl ₃	165000 (DMSO)
Probe IV ^{d)}	1000	Januar 1999	Umkrist. von III aus DMSO	185000 (DMSO)

^{a)} C₄₁H₅₅BrCl₄N₄O₄ (M = 889.63 g/mol)

^{b)} C₄₁H₅₄Cl₄N₄O₄ (M = 809.63 g/mol)

^{c)} C₄₁H₅₅BrCl₄N₄O₄ x 1.5 H₂O (46% Farbstoffbromid) (M = 846 g/mol)

^{d)} C₄₁H₅₅Cl₄N₄O₄ x 1.5 DMSO (M = 864.78 g/mol)

Das Umkristallisieren aus DMSO hat darüberhinaus den Vorteil, dass aus der Farbstoffbetain-Farbstoffbromid-Mischung (Abbildung 2.1) selektiv das Farbstoffbetain ausgefällt wird (Abbildung 2.1, B). Durch die Umkristallisation steigt der Schmelzpunkt von 170 °C (Probe

III) auf 203 °C (Probe IV).

2.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse wurde im Mikroanalytischen Labor am Institut für Angewandte Chemie Adlershof (ACA) in Berlin-Adlershof durchgeführt. Die Mikroanalyse der 4 Proben des Farbstoffes **C803** ergab keine aussagekräftigen Ergebnisse aufgrund des unterschiedlichen Gehaltes an Farbstoffbromid und Farbstoffbetain (Tabelle 2.3). Der Bromgehalt in Probe III weist einen Gehalt von 46,4% Farbstoffbromid aus, wogegen bei Probe II kein Brom gefunden wurde. Bei Probe I wurde der Brom- und Chlorgehalt aufgrund der geringen Probenmenge nicht bestimmt. Probe IV ist am reinsten, wogegen die Probe I verunreinigt ist.

Tabelle 2.3: Elementaranalyse der vier Proben des Farbstoffes **C803**.

Probe	Farbstoffbetain (ber.) M=809.63				Farbstoffbromid (ber.) M=889.63					gefunden				
	C	H	N	Cl	C	H	N	Br	Cl	C	H	N	Br	Cl
I	60.82	6.67	6.92	17.30	55.35	6.23	6.30	8.99	15.96	51.42	5.76	5.62	a)	a)
II	60.82	6.67	6.92	17.30	55.35	6.23	6.30	8.99	15.96	57.63	6.41	6.56	-	17.15
III	60.82	6.67	6.92	17.30	55.35	6.23	6.30	8.99	15.96	56.08	6.37	6.24	4.82	16.39
IV ^{b)}	56.94	6.41	6.48	16.40	55.35	6.23	6.30	8.99	15.96	56.96	6.38	6.51	-	16.30

^{a)} aufgrund der geringen Probenmenge nicht bestimmt

^{b)} Für das Farbstoffbetain wurde die Molmasse der durch Röntgenkristallstrukturanalyse (Kapitel 3) bestimmten Elementarzusammensetzung verwendet (M=864.78 g/mol).

2.2.3 ¹H-NMR-Spektroskopie

¹H-NMR-Spektren wurden an einem Bruker UNITY-plus 500 am Institut für Angewandte Chemie Adlershof (ACA) in Berlin-Adlershof durchgeführt. Die chemische Verschiebung ist in ppm (TMS als interner Standard), die Kopplungskonstanten in Hz angegeben.

Tabelle 2.4 zeigt die chemischen Verschiebungen der wichtigsten Protonen in [D6]-DMSO der Farbstoffproben von **C8O3**. Die Protonen 8-H erscheinen als Dublett, 9-H als Triplet, wobei die Kopplungskonstanten $^3J_{8/9} = 13\text{-}14\text{ Hz}$ betragen.

Tabelle 2.4: Chemische Verschiebung der 3 Proben von **C8O3**.

	8,8'-H	9-H	4/7-H	4',7'-H
Probe I	5.93 (2 H)	7.91*	7.99 (2 H)	8.02 (2 H)
Probe II	5.95 (2 H)	7.87 (1 H)	7.99 (2 H)	8.01 (2 H)
Probe III	5.96 (2 H)	7.85 (1 H)	7.99 (2 H)	8.01 (2 H)
Probe IV	5.96 (2 H)	7.85 (1 H)	7.99 (2 H)	8.01 (2 H)

* Das Triplet der 9-H Protonen ist im $^1\text{H-NMR}$ nicht zu erkennen.

Alle vier Proben enthalten den Farbstoff **C8O3** in unterschiedlichen Mengen. In den Spektren der Proben I und II sind jedoch zusätzliche Verunreinigungen zu erkennen. Mangels Probenmaterial war es leider nicht möglich, Alterungserscheinungen zu untersuchen.

2.2.4 Massenspektroskopie

Die hochaufgelösten Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 95 Spektrometer an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) aufgenommen. Die Farbstoffe wurden in Methanol gelöst und vor der Messung mit etwas Trifluoressigsäure als Puffer und zur Mobilität der Ionen versetzt. Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI) und Electrospray (ESI+) wurden zur Ionisation verwendet. Bei allen Proben wurden die erwarteten $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Quasimoleküle bzw. die Kationen ohne das Bromanion gefunden.

Innerhalb der Meßgenauigkeit des Massenspektrometers (etwa 5 ppm) wurden damit die vermuteten Elementarzusammensetzungen dieser 4 Proben bestätigt.

2.2.5 Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) / Massenspektroskopie

HPLC/MS-Untersuchungen wurden mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (Finnigan MAT 95) an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) aufgenommen. Die Ionisierung erfolgte durch Electrospray (ESI+). Zur Trennung diente ein Gynkotek mit einem Diodenarraydetektor (200-356 nm). Als Säule wurde eine 80 x 2 mm Inertsil ODS2 verwendet. Der Fluss betrug 300 μ l / min. Der Farbstoff wurde in Methanol gelöst. Als mobile Phase diente eine Mischung aus Wasser (mit Zusatz von 0.01% Trifluoressigsäure)/Methanol 40/60 – 0/100%).

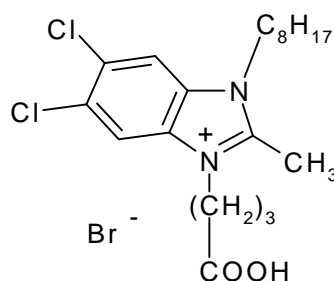


Abbildung 2.2: Strukturformel des **C803**-Ausgangsproduktes **C803/2**.

Zur Untersuchung der Verunreinigungen des Farbstoffes **C803** wurde das **C803**-Ausgangsprodukt **C803/2** (Abbildung 2.2), in die HPLC/MS-Untersuchungen einbezogen. Das **C803**-Ausgangsprodukt besteht aus der Hauptkomponente ($m/z = 399$ und 341) und einer Nebenkompone (nt)e ($m/z = 427$). Eine sehr schwache Komponente mit $m/z = 313$ ist bei einer Retentionszeit von $t = 18:50$ zu erkennen. Alle Komponenten besitzen die für Moleküle mit zwei Chloratomen charakteristische Isotopenverteilung. Wenn man davon ausgeht, dass die Komponenten in ionischer Form vorliegen, sind die ermittelten Ionenmassen mit den Molekülmassen identisch. (bei neutralen Molekülen entstehen im ESI+-Modus meist Addukte wie $[M+Na]^+$ und $[M+K]^+$). Diese Komponenten sind neben der Hauptkomponente bei $t = 17:35$ min in unterschiedlicher Stärke in allen anderen untersuchten Proben des Farbstoffes **C803** zu erkennen. Dabei ist Probe III die sauberste Substanz, während bei Probe I die Nebenkompone (nt)e mit $m/z = 313$ ($t = 19:16$ min) massenspektrometrisch intensiver erscheint als die Hauptkomponente bei $t = 17:35$ min. Zusätzlich zeigt Probe I eine zweite, nicht identifizierte Verunreinigung mit einer Masse von $m/z = 247$ mit einer breiten UV-Bande bei 230 nm. Probe I ist mit ca. 70% des

Ausgangsproduktes verunreinigt. Auch Probe II zeigt deutliche Verunreinigungen bei der HPLC/MS-Untersuchung, deren Natur unbekannt ist.

2.2.6 Reflexionsspektren der Farbstoffpulver

Um die Dispersität der 4 Proben des Farbstoffes **C8O3** zu untersuchen, wurde eine diffuse Reflexionsmessung in einer Ulbrichtkugel mit senkrechtem Strahleneinfall durchgeführt.

Für die rein diffuse Reflexion $F(R_\infty)$ gilt nach *Kubelka* und *Munk* die Gleichung 1, wobei c die Konzentration, s der Streukoeffizient und ε der molare Extinktionskoeffizient bedeuten. R_∞ ist das bei unendlich grosser Schichtdicke gemessene relative Reflexionsvermögen, welches vom Spektrometer detektiert wird [Kortüm 1962].

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\varepsilon c}{s} \quad \text{Gleichung 1}$$

Wie Abbildung 2.3 ausweist, zeigen die Reflexionsspektren deutliche Unterschiede, die im Wesentlichen auf eine unterschiedliche Dispersität zurückgeführt werden muß.

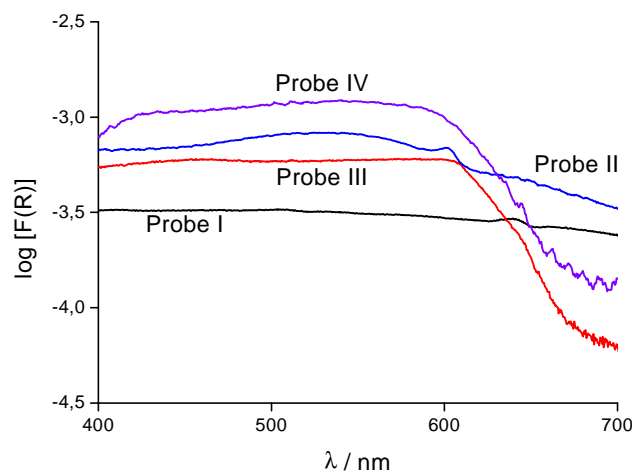


Abbildung 2.3: Diffuse Reflexionsspektren der Proben des Farbstoffes **C8O3**

2.2.7 Differentialthermoanalyse

Mittels thermoanalytische Messungen wurde der Wassergehalt der Farbstoffe **C8O3** (Proben I-IV), **C8O4** und **C2S4** bestimmt. Die Untersuchungen wurden in der Thermowaage Setaram Tag 24 mit simultaner DTA und gekoppelter Massenspektrometrie (Balzer Thermostar) an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) durchgeführt. Die Proben wurden mit 5 K/min in lose bedeckten Keramiktiegeln im Argonstrom aufgeheizt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5 angegeben. Bei dem Hydrat der Probe III des Farbstoffes **C8O3** handelt es sich nicht um eine Verbindung mit eigener Kristallstruktur und wohldefinierten Gitterpositionen der Wassermoleküle, sondern entweder um ein Adsorbat mit relativ fester Bindung des Wassers (zeolithisches Wasser) oder um ein definiertes Hydrat mit zusätzlich anhaftendem Wasser. Die umkristallisierte Probe IV zeigt nur die Abspaltung des DMSO.

Tabelle 2.5: Wassergehalt der Proben **C8O3**, **C8O4** und **C2S4**.

		Mol H ₂ O
C8O3	Probe I	< 1
	Probe II	< 1
	Probe III (Hydrat)	1.5
	Probe IV	-
C8O4		-
C2S4		6

2.2.8 Röntgenkristallstrukturanalyse

Die Züchtung von Einkristallen der Farbstoffe **C8O3** und **C8O4** gelang durch direktes Umkristallisieren in heissem DMSO. Dabei werden 20 mg des Farbstoffes mit soviel heissem DMSO (100 °C) versetzt (ca. 3 ml) bis eine gesättigte Lösung entsteht. Nach Heissfiltration der Lösung und langsamen Abkühlen in einem Dewar bilden sich Kristalle.

Die Kristallstrukturanalyse wurde an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung durchgeführt. Die Röntgendaten wurden an einem Siemens Smart Diffraktometer bei 293 K vermessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit voller Matrix unter Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate gegen F^2 verfeinert.

Kristallstrukturanalyse des Farbstoffes **C8O3**: Ein violett glänzender Kristall mit den Abmessungen 0.4 x 0.25 x 0.2 mm wurde für die Datensammlung verwendet. Kristalldaten **C8O3**: $C_{41}H_{55}Cl_4N_4O_4 \times \frac{1}{2} (C_2H_6SO)$, $M_r = 864.78$, triklin, Raumgruppe $\overline{P}1$, $a = 16.5806(6) \text{ \AA}$, $b = 17.3395(6) \text{ \AA}$, $c = 19.2451(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 64.4480(10)^\circ$, $\beta = 76.6210(10)^\circ$, $\gamma = 64.1780(10)^\circ$, $V = 4486.9(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.289 \text{ Mg/m}^3$, linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 0.356 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1832$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Für 18302 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 12125 unabhängige Reflexe, 992 Parameter und 84 Restraints beträgt der konventionelle R -Wert 0.0936 ($wR2 = 0.2552$).

Kristallstrukturanalyse des Farbstoffes **C8O4**: Ein violett glänzender Kristall mit den Abmessungen 0.2 x 0.06 x 0.03 mm wurde für die Datenkollektion verwendet. Kristalldaten **C8O4**: $C_{43}H_{58}Cl_4N_4O_4 \times \frac{1}{2}$, $M_r = 836.73$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 14.961(4) \text{ \AA}$, $b = 11.350(3) \text{ \AA}$, $c = 26.715(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 100.613(9)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 4459(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{ber} = 1.247 \text{ Mg/m}^3$, linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 0.310 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1776$, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung (Graphitmonochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Für 6277 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 2140 unabhängige Reflexe, 497 Parameter und 26 Restraints beträgt der konventionelle R -Wert 0.0761 ($wR2 = 0.1879$).

2.2.9 Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die durchgeführten Reinheitsuntersuchungen die, durch Umkristallisieren von Probe III, erhaltene Probe IV des Farbstoffes **C8O3** als rein ausweisen, wie anhand des molaren Extinktionskoeffizienten der Monomerabsorption bei 528 nm nachgewiesen werden konnte. Die Proben I und II sind mit bis zu 70% durch **C8O3/2** (Abbildung 2.2) und anderen Produkten verunreinigt.

2.3 Allgemeine Probenpräparation

Zur Untersuchung der J-Aggregate wurde, je nach Experiment und Wahl des zu untersuchenden Farbstoffes, dieser entweder direkt in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode) oder zuerst in seiner monomeren Form (z. B. in EtOH oder MeOH) (Alkoholmethode) gelöst. Bei den Monomerlösungen wurde die Aggregation durch Zugabe von wässriger 10 mM NaOH induziert. Die Wahl der jeweiligen Methode für die verschiedenen Farbstoffe ist bei den Untersuchungen jeweils angegeben. Beispielsweise kann der Farbstoff **C8O3** direkt in 10 mM NaOH gelöst werden, wogegen er in 1, 0.1, 100 mM NaOH kaum in Lösung geht. Der Farbstoff **C8O1** muss dagegen erst monomer in Alkohol gelöst werden, um dann durch Zusatz von wässriger 10 mM NaOH eine Aggregation zu erzielen. In wässriger Natronlauge liegen die Farbstoffe formal in anionisch-betainischer Form vor.

2.3.1 Spezifische Probenpräparation des Farbstoffes C8O3

Die Aggregate des Farbstoffes **C8O3** können durch ihr Absorptionsverhalten unterschieden werden. Dabei treten Absorptionsspektren mit drei oder zwei zum Monomer rotverschobenen J-Absorptionsbanden auf. Da sich diese Aggregate in ihrer supramolekularen Struktur voneinander unterscheiden (Kapitel 5), soll näher auf die unterschiedliche Präparation eingegangen werden.

2.3.1.1 J-Aggregate des Farbstoffes C8O3 mit 3-bandigem Absorptionsspektrum

Um J-Aggregate mit 3-bandigem Spektrum (Abbildung 2.4) zu erhalten, wird die Farbstoffprobe III direkt in 10 mM wässriger Natronlauge gelöst und mindestens 24 Stunden unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt (Wassermethode). Bei Einsatz der Farbstoffprobe IV kann das Rühren auf 15 Minuten reduziert werden. Nach 19 Stunden ist die J-Absorption maximal und die Lösung bis zu 2 Wochen stabil. Der Farbstoff **C8O3** (Probes IV) besteht im Gegensatz zum Farbstoff **C8O3** (Probe III), der aus einer Mischung des Farbstoffbromids und des Farbstoffbetains besteht, vollständig aus Betain. Der Unterschied in der Zusammensetzung ist wahrscheinlich für das unterschiedliche Löseverhalten verantwortlich. Typischerweise wird eine 2.9×10^{-4} M Stammlösung **C8O3** hergestellt und entsprechend verdünnt. Dabei ändert sich das Absorptionsspektrum nicht.

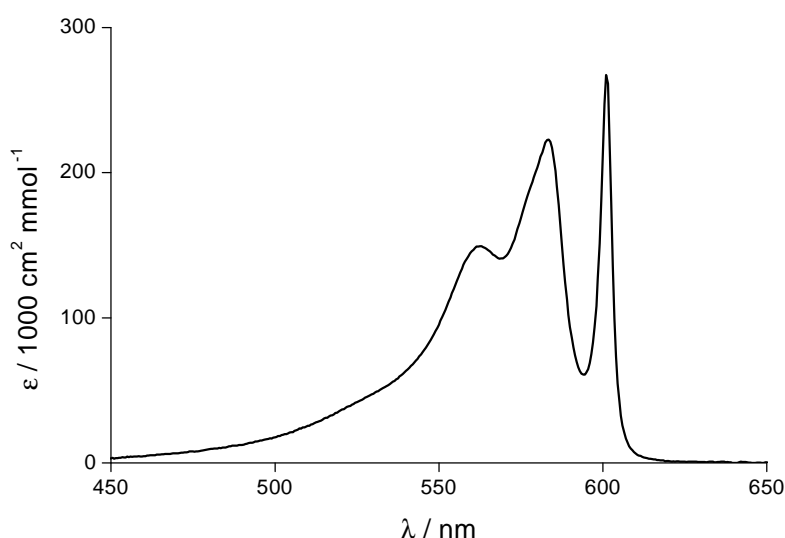


Abbildung 2.4: Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode).

Das Absorptionsspektrum zeigt drei J-Absorptionsbanden bei 600 nm, 583 nm und 562 nm.

Beim Lösen des Farbstoff **C8O3** nach der Wassermethode, wurden für unterschiedliche

Farbstoffkonzentrationen durch direkte Einwaagen verschiedene Aggregatspektren erhalten. Die Absorptionsspektren unterscheiden sich hinsichtlich der spektralen Lage der J-Bande und durch das Auftreten neuer Banden in Abhängigkeit von der Konzentration (Abbildung 2.5). Welche äusseren Parameter die Unterschiede bewirken, konnte nicht ermittelt werden. Mit statistisch hoher Wahrscheinlichkeit liefern jedoch konzentrierte Stammlösungen ($c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ bis $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) von **C803** in 10 mM wässriger NaOH reproduzierbare dreibandige Absorptionsspektren.

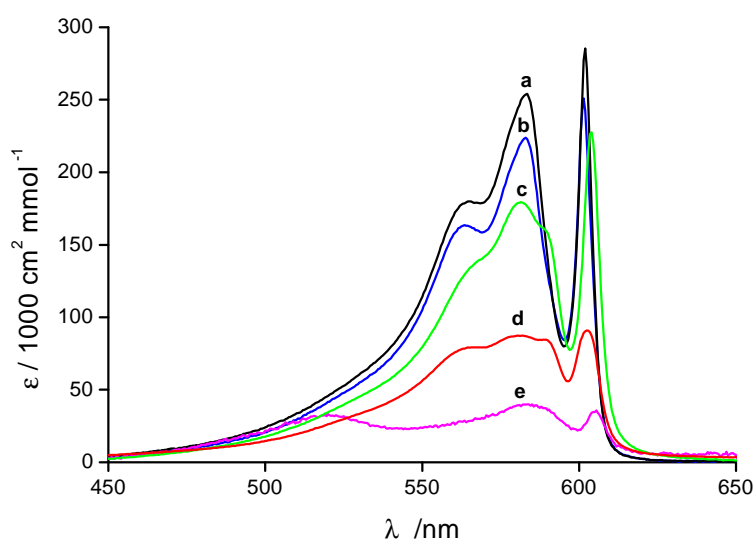


Abbildung 2.5: Absorptionsspektren von **C803** in 10 mM NaOH bei Raumtemperatur.

a: $8 \times 10^{-4} \text{ M}$

b: $3 \times 10^{-5} \text{ M}$

c: $5 \times 10^{-6} \text{ M}$

d: $1 \times 10^{-6} \text{ M}$

e: $5 \times 10^{-7} \text{ M}$

Um die Reproduzierbarkeit der J-Aggregation von **C803** nach der Wassermethode zu verbessern, wurden verschiedene Möglichkeiten der Probenpräparation (Ultraschallbehandlung, unterschiedliche Equilibrierzeiten, Einsatz eines mechanischen Rührers) getestet. Lösen der Farbstoffproben III und IV in 10 mM NaOH und 24 Stunden rühren bei Raumtemperatur im Dunkeln unter Argonatmosphäre erwies sich als die sicherste Möglichkeit für eine reproduzierbare Präparation.

Eine andere Möglichkeit, 3-bandige Absorptionsspektren des Farbstoffes **C803** zu erzeugen

gen, basiert auf der bereits erwähnten Alkoholmethode. Dabei wird der Farbstoff als Monomer ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) in Alkohol (MeOH, EtOH) gelöst. Diese Lösung wird in 10 mM wässrige NaOH portionsweise in μl -Schritten innerhalb von 5 Minuten mit Hilfe einer Hamiltonspritze zugegeben und zur Equilibrierung der Probe 24 Stunden im Dunkeln unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Farbstoff nach der Wassermethode zu lösen und den Alkohol nach erfolgter Aggregation zuzusetzen. Bei beiden Methoden ist darauf zu achten, dass die Endkonzentration des Alkohols in der Lösung unter 5% (v/v) ist. Bei Alkoholgehalten über 10% (v/v) wird entweder das 2-bandige J-Aggregatspektrum, oder sogar das Monomerspektrum erhalten.

Der Übergang eines 3-bandigen zu einem 2-bandigen J-Aggregatspektrum des Farbstoffes **C803** ist nicht nur vom Alkoholgehalt in der Lösung, sondern auch von der Konzentration des Farbstoffes abhängig. Beispielsweise können bei sehr hohen Farbstoffkonzentrationen ($1 \times 10^{-3} \text{ M} - 5 \times 10^{-3} \text{ M}$) größere Mengen an Alkohol zugegeben werden (bis zu 20% (v/v)), ohne dass eine Umwandlung in 2-bandiges J-Aggregat oder in Monomere eintritt. Die Ergebnisse, die in Abbildung 2.6 zusammengefasst sind, zeigen die Herstellung von 2- und 3-bandigen J-Aggregaten durch Steuerung des Ethanolgehaltes und der Farbstoffkonzentration. Die in der Abbildung angegebenen Linien dienen der Orientierung.

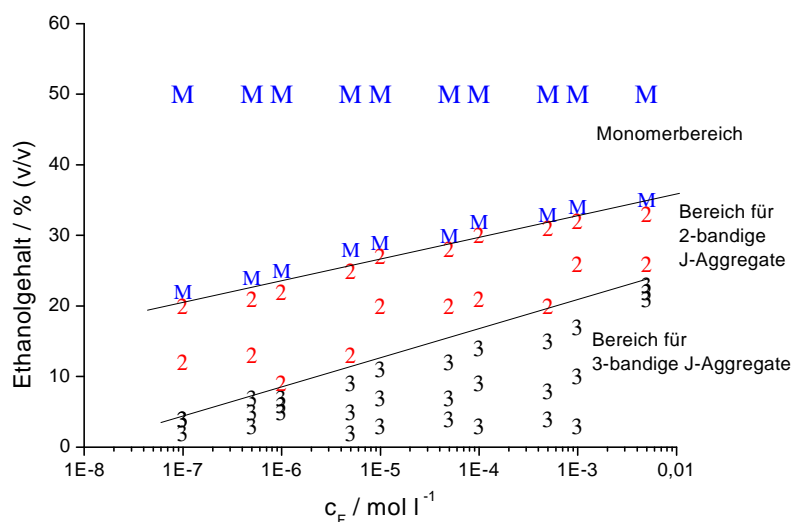


Abbildung 2.6: Steuerung der Herstellung von 2- und 3-bandigen J-Aggregaten von **C803** durch den Ethanolgehalt und der Farbstoffkonzentration.

2.3.1.2 J-Aggregate des Farbstoffes C8O3 mit 2-bandigem Absorptionsspektrum

J-Aggregate mit 2-bandigem Absorptionsspektrum können einmal durch Titration einer Stammlösung des Farbstoffes **C8O3** in Alkohol mit 10 mM NaOH erhalten werden, wenn die Endkonzentrationen über 10% Alkohol (v/v) eingestellt wird. Zum anderen entsteht ein zwei-bandiges Spektrum, wenn eine nach der Wassermethode hergestellten Lösung mit Alkohol verdünnt wird. Die genauen Bedingungen für die Herstellung von 2-bandigen J-Aggregaten können aus Abbildung 2.6 entnommen werden. Das Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C8O3** in einem Lösungsmittelgemisch aus 10 mM NaOH / Ethylenglycol (80/20 (v/v)) ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Es zeigt zwei J-Absorptionsbanden bei 603 nm und 575 nm. Das Absorptionsspektrum dieses Aggregattyps entspricht den in Literatur [De Rossi 1996] angegebenen Aggregaten. Auch die Einbettung der J-Aggregate von **C8O3** in Polyvinylalkohol-Filme ergibt 2-bandige Absorptionsspektren [Spitz 1999].

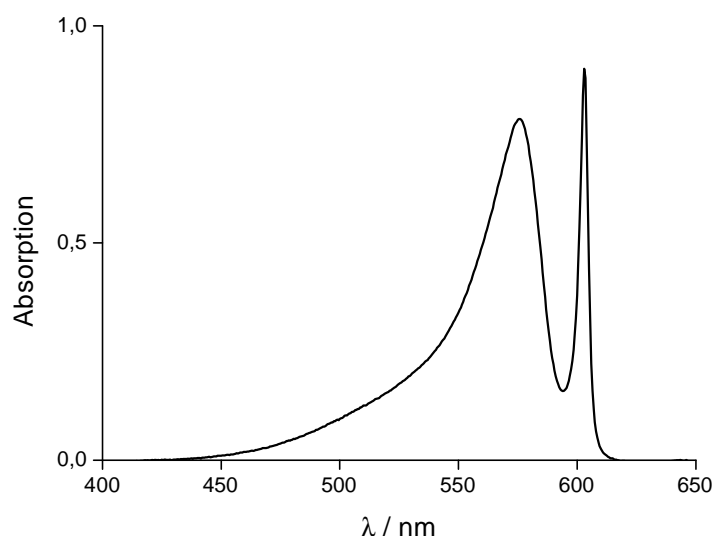


Abbildung 2.7: Absorptionsspektrum von **C8O3** in 10 mM NaOH/Ethylenglycol (80/20 (v/v)) bei Raumtemperatur.

Die Verdünnung einer zweibandigen Stammlösung mit 10 mM wässriger NaOH verändert das Absorptionsspektrum nicht.

2.4 Verwendete Geräte und Methoden

2.4.1 UV/Vis-Spektroskopie

Für die Messung der UV/Vis-Spektren wurden ein Omega 10 Spektrometer der Fa. Bruins Instruments und ein Specord M 400 der Firma Carl Zeiss Jena verwendet. Die temperaturabhängigen Absorptionsspektren wurden am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung an einem Varian Cary 4 Spektrophotometer mit Temperiereinheit durchgeführt. Es standen Schichtdicken von 5 cm bis 2 μm zur Verfügung.

Es soll noch erwähnt werden, daß bei Konzentrationen größer als 10^{-4} M die molaren Extinktionskoeffizienten der J-Aggregate als unsicher zu betrachten sind, da Mikroküvetten mit geringer Schichtdicke ($< 50 \mu\text{m}$) verwendet werden müssen. Eine Überprüfung der Linearität der Schichtdicke mit dem UV/Vis-Standard Merck (Kaliumdichromat in 0.01 N H_2SO_4) ergab bei den verwendeten Mikroküvetten eine Abweichung des Ist- vom Soll-Wert von durchschnittlich +20% zu höheren Schichtdicken. Die für die Konzentrationsabhängigkeit der J-Aggregate gemessenen maximalen molaren Extinktionskoeffizienten sind mit dem Fehler jeder einzelnen Küvette korrigiert. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zur Abhängigkeit der Aggregatspektren von der Schichtdicke und Oberfläche der Küvetten zeigten keine Unterschiede. Auch die Behandlung der Küvettenoberflächen mit hydrophoben Polymeren (Polymethylmethacrylat) beeinflusst die Absorptionsspektren verglichen mit unbehandelten Küvetten nicht.

2.4.2 Fluoreszenzspektroskopie

Die Messung der Fluoreszenzspektren erfolgte an einem LS-50B der Firma Perkin Elmer und an einem Spectrofluorometer 8100 der Firma Spectronic Instruments. Die Fluoreszenzspektren der Monomere wurden bei 475 nm, die der Aggregate bei 540 nm angeregt. Alle Fluoreszenzspektren sind gegen die Wellenlängensensitivität des Spektrometers und gegen Intensitätsschwankungen der Anregungslampe korrigiert. Dabei wurden optische Dichten < 0.05 und eine „front-face“-Anregung verwendet, um Reabsorption der sich stark überlagernden Absorptions- und Emissionsbanden zu verhindern. Grenzwerte für die optische Dichte, bei der Reabsorption vernachlässigbar ist, wurden aus konzentrations- und schichtdickenabhängigen Mes-

sungen separat ermittelt und liegen typischerweise bei optischen Dichten < 0.05 .

2.4.3 CD-Spektroskopie

Die Messungen des circularen Dichroismus (CD) erfolgten mit einem Jasco J-715 CD-Spektrometer wahlweise an der Humboldt-Universität Berlin oder am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm. Die Messergebnisse wurden an einem Jobin Yvon Mark IV Dichrograph an der Universität Kaiserslautern reproduziert. Dazu wurden Küvetten mit Schichtdicken von 0.1 cm bis 1 cm verwendet. In beiden Gerätetypen konnte die Probe frei im Strahlengang positioniert werden, um Einflüsse von Lichtstreuung zu untersuchen. Außerdem war eine Temperierung zwischen 273 K und 373 K möglich. Die CD-Spektren wurden bei 293 K aufgenommen.

2.4.4 ^1H -NOESY-NMR-Spektroskopie

Die zweidimensionalen NMR Spektren der COSY (90°) und phasensensitiven NOESY Experimente wurden in Deuteroacetonitril an einem Bruker Spectrometer DMX 400 an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) durchgeführt. Zur Entwicklung eines NOE-Verstärkungsfaktors durch dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung wurde eine Mischzeit von 350 ms verwendet.

2.4.5 Kryogene Transmissionselektronenmikroskopie (Cryo-TEM)

Die Cryo-TEM Untersuchungen wurden am Zentrum für Elektronenmikroskopie an der FU Berlin durchgeführt.

Ein Tropfen (5 μl) der Aggregatlösung wird auf ein Kohlenstoff-beschichtetes Kupfergewebe aufgetragen. Nach Entfernen der überschüssigen Lösung erstreckt sich ein etwa 100 nm dicker Film über die Löcher des Grids. Das Grid wird nun in flüssiges Ethan (90K) eingeschossen. Es entsteht ein Glas, das die Struktur innerhalb von Millisekunden einfriert. Darauf wird die Probe unter flüssigem Stickstoff in ein Philips CM12 Transmissionselektronenmikroskop mit Gatan Cryohalter und Objektisch (Model 620) eingebracht. Die Cryo-TEM Untersuchungen wurden mit einer Vergrößerung von 58300 durchgeführt.

2.5 Verwendete Chemikalien und Lösungsmittel

Für die Spektroskopie wurden spektroskopisch reine Lösungsmittel eingesetzt, die in Tabelle 2.6 verzeichnet sind.

Tabelle 2.6: Angabe der verwendeten Lösungsmittel und deren Hersteller

Lösungsmittel	Hersteller
Ethanol Uvasol	Merck
Methanol Uvasol	Merck
Dimethylsulfoxid	Fluka
THF	Fluka
Ethylenglycol für Spektroskopie	Aldrich

Die zur Aggregation verwendete wässrige NaOH wurde durch Verdünnen einer eingestellten 0.1 N Natronlauge (Fluka) mit Millipore-Wasser hergestellt.

Die für die Untersuchungen verwendeten Tenside wurden vom Max-Planck-Institut für Kolloid-und Grenzflächenforschung zur Verfügung gestellt und dort gereinigt.

Polyvinylalkohol, (+)- und (-)-Ephedrinhydrochlorid, sowie D- und L-Tartrat wurden von Fluka erhalten.

2.6 Reinigung der verwendeten Glasgeräte

Da sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, dass die Aggregation von Verunreinigungen und Tensiden beeinflusst werden kann, wurde grundsätzlich folgendes Reinigungsverfahren für Küvetten und Glasgeräte durchgeführt:

1. zuerst grob mit Spülwasser reinigen

2. Glasgeräte 1-2 Tage in Chromschwefelsäure einlegen
3. Intensives Spülen mit Leitungswasser und Ethanol
4. Spülen mit entionisierten Wasser (Millipore) und Trocknen im Vakuum-Trockenschrank bei 40° C

2.7 Literatur

De Rossi 1995: U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, and S. Daehne, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 203

De Rossi 1996: U. de Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers, H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 827

Kortüm 1962: G. Kortüm, *Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie*, Berlin, Springer-Verlag, **1962**

Pawlik 1996: A. Pawlik, *Abschlussbericht des DFG-Projektes Ki 544/1-1*, **1996**

Spitz 1999: C. Spitz, *Exzitonische Anregungen in zylindrischen J-Aggregaten von organischen Farbstoffen*, Dissertation am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, **1999**, www.diss.fu-berlin/1999/15

3 Die Monomere

3.1 Einleitung

Cyaninfarbstoffe finden in vielen Gebieten Anwendung. Das Haupteinsatzgebiet ist die Fotografie, wo sie als spektrale Sensibilisatoren dienen [Tyutyulkov 1991, Bach 1997]. Sie eignen sich auch für die Photodynamische Therapie [Krieg 1993], sowie für die Lasertechnologie [Maeda 1984]. Dort werden sie als aktive Medien in Farbstofflasern und als passive Schalter für Lichtpulsabsorber eingesetzt [Maeda 1984, Schäfer 1973]. Fluoreszente Cyaninfarbstoffe werden häufig zur Markierung und Detektion von Biopolymeren, vor allem Nukleinsäuren, mittels absorbierender oder fluoreszierender Chromophore verwendet [Deligeorgiev 1998, Deligeorgiev 2000].

In der Literatur liegen ausführliche Untersuchungen über den Einfluss der Methinkettenlänge, sowie über den Einfluss von Heteroatomen und Substituenten auf das spektrale Verhalten vor [Tyutyulkov 1991]. Auch der Effekt von Alkylsubstituenten der Polymethinkette auf die Photoprozesse eines Thiocarbocyaninfarbstoffes wurde untersucht [Khimenko 1997].

3.2 Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie der Monomere

Die absorptions- bzw. fluoreszenzspektroskopische Charakterisierung der monomeren Farbstoffe erfolgte in Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel. Die wesentlichen spektroskopischen Daten sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Farbstoffe sind bei Raumtemperatur konzentrationsunabhängig.

Die Farbstoffe in Serie A (**CmO3**) (Tabelle 3.1) haben gleiche 3,3'-di-(ω -carboxy-*n*-propyl)-Substituenten und unterscheiden sich nur in der Länge der 1,1'-Di-*n*-alkyl Gruppen. Das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ wird bei zunehmender Kettenlänge von 524.5 nm nach 529 nm rotverschoben. Die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ nimmt dabei von 1140 cm⁻¹ auf 1400 cm⁻¹ zu, was auf sterische Hinderungen aufgrund der langen Alkylketten zurückzuführen ist, wodurch zusätzliche vibronische Schwingungen erzeugt werden. Denselben Effekt erkennt man beim Fluoreszenzmaximum $\lambda_{\max}^{\text{em}}$, welches mit zunehmender Alkylkettenlänge von 540 nm

nach 547 nm verschoben wird. Die Stokes-Verschiebung Δ_{Stokes} , das heißt, die Differenz zwischen längstwelligem Absorptionsmaximum und dem Fluoreszenzmaximum, nimmt dabei von 550 cm^{-1} auf 650 cm^{-1} zu.

Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzbande $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em}}$ bleibt dagegen nahezu konstant $(900\pm153) \text{ cm}^{-1}$ und ist geringer als die Halbwertsbreite der Absorption, so dass die Bildung von cis-trans-Isomeren weitgehend ausgeschlossen werden kann. Der maximale molare Extinktionskoeffizient ϵ_{max} variiert zwischen 40000 und $185000 \text{ cm}^2/\text{mmol}$ und lässt im Gegensatz zu früheren Angaben [De Rossi 1995] keine Systematik erkennen. Wie die Untersuchungen an reinen Proben der Farbstoffe **C8O3**, **C8O4** und **C2S4 (TDBC)** ergaben, beträgt ϵ_{max} der Farbstoffe unabhängig von den Substituenten $185000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$. Die Farbstoffe, welche einen geringeren maximalen molaren Extinktionskoeffizienten aufweisen, sind im Wesentlichen durch das jeweilige Ausgangsprodukt verunreinigt. Ein weiterer Grund für die Extinktionsschwankungen ist das unterschiedliche Gleichgewicht zwischen betainischer und ionischer Form der Farbstoffe gemäß (Abbildung 2.1), deren Verhältnis von Experiment zu Experiment variiert. Der früher diskutierte Zusammenhang zwischen molarer Extinktion und sterischer Belastung der Chromophore [De Rossi 1995] konnte nicht bestätigt werden.

Tabelle 3.1: Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Monomere der Serie A (**CmO3**) in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

	ϵ_{\max} [cm ² / mmol]	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em}}$ [cm ⁻¹]	Δ_{Stokes} [cm ⁻¹]
C2O3	132162	524,5	1142	540	1052	547
C4O3	94838	528,5	1215	547	1072	640
C6O3	165435	528	1114	545	1051	591
C7O3	164470	528	1357	546	1044	624
C8O3	185000	528	1436	547	1038	658
C10O3	103319	527	1421	546	1045	660
C11O3	95221	527	1395	546	1050	660
C12O3	40727	529	1249	546	1099	589
C13O3	102980	528,4	1402	547	1034	644

Die Farbstoffe der Serie B (**C8On**) (Tabelle 3.2) besitzen konstante 1,1'-Di-*n*-octyl-Gruppen mit unterschiedlichen 3,3'-Di-(ω -carboxy-*n*-alkyl)-Substituenten und zeigen analoges Verhalten wie die Farbstoffe der Serie A. Je länger die ω -carboxy-*n*-alkyl Kette, desto längerwelliger sind auch die Absorption- und Fluoreszenzmaxima $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ und $\lambda_{\max}^{\text{em}}$. Zusätzlich tritt eine Erhöhung der Stokes-Verschiebung Δ_{Stokes} auf. In diesem Fall nimmt die Halbwertsbreite

der Absorption und Fluoreszenz $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ und $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em}}$ mit wachsender Kettenlänge der 3,3'-Substituenten zu.

Auch hier schwankt ϵ_{max} willkürlich aufgrund der Verunreinigung mit dem Ausgangsprodukt und des unkontrollierbaren Betain-Bromid-Gleichgewichts.

Tabelle 3.2: Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Monomere der Serie B (C8On) in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

	ϵ_{max} [cm ² / mmol]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em}}$ [cm ⁻¹]	Δ_{Stokes} [cm ⁻¹]
C8O1	157800	526	1068	540	912	493
C8O2	121128	527	1208	545	980	627
C8O3	185000	528	1436	547	1038	658
C8O4	185000	529	1262	544	1052	521
C8O5	149842	528	1345	546	1037	624

In den Serien **C** (CmSn) (Tabelle 3.3) und **D** (Tabelle 3.4) treten ähnliche Abhängigkeiten in Lage und Halbwertsbreite der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima auf, das heißt, die spektralen Veränderungen sind umso grösser, je stärker sich die sterische Belastung der Chromophore infolge von größeren Substituenten an den Stickstoffatomen bemerkbar macht.

Tabelle 3.3: Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Monomere der Serie **C** (**CmSn**) in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

	ϵ_{\max} [cm ² / mmol]	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em}}$ [cm ⁻¹]	Δ_{Stokes} [cm ⁻¹]
C2S3	141866	525.7	1195	542	1004	572
C2S4	185000	525	1157	543	1024	631
C4S4	38908	528	1297	546	1036	624
C8S2	24983	529	1922	549	1058	689
C8S3	170032	528.5	1373	547	1015	658
C8S4	49525	528	1326	546	983	624

Tabelle 3.4: Absorptions- und Fluoreszenzdaten der Monomere der Serie **D** in Dimethylsulfoxid bei Raumtemperatur.

	ϵ_{\max} [cm ² / mmol]	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ [cm ⁻¹]	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$ [nm]	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em}}$ [cm ⁻¹]	Δ_{Stokes} [cm ⁻¹]
C(O3)₄^{iv}	154318	527	1357	545,5	1091	644
C8O3-PF^v	104223	525.1	1755	548	1074	796

^{iv} 1,1',3,3'-tetra-3-carboxy-*n*-propyl-5,5',6,6'-tetrachlorobenzimidacarbocyanin

^v 1,1'-bis-(trisdecafluor-*n*-octyl)-3,3'-bis-(3-carboxy-*n*-propyl)-5,5',6,6'-tetrachlorobenzimidacarbocyanin

3.3 Konfiguration der Monomere

3.3.1 ^1H -NOESY-Experiment

In den Formelbildern der (Tabelle 2.1) sind die Alkylgruppen stets in 1,1'-Position, das heißt, in räumlicher Nähe zueinander angeordnet, obwohl sie in der photographischen Literatur üblicherweise in 3,3'-Stellung, also in größerer räumlicher Entfernung voneinander dargestellt werden. Der Grund für die von uns bevorzugte Formulierung war die Annahme, dass sich das cis-trans-Isomerengleichgewicht infolge hydrophober Wechselwirkungen der langen Alkylgruppen zugunsten der angegebenen Struktur verschiebt, was bei der geringen Aktivierungsschwelle der cis/trans-Isomerisierung von wenigen kJ/mol bei Cyaninfarbstoffen verständlich wäre.

Da die Konfiguration der Farbstoffmonomeren für die Aufklärung der Architektur der J-Aggregate von zentraler Bedeutung ist, wurden intensive Anstrengungen zur Konfigurationsanalyse der Farbstoffmonomeren unternommen.

Eine Möglichkeit zur Konfigurationsszuordnung möglicher cis-trans-Isomere liefert im Prinzip der Kern-Overhauser-Effekt der Kernresonanzspektroskopie unter der Voraussetzung, dass die Farbstoffe ausreichend löslich sind und dass ihr Molekulargewicht nicht zu groß ist. Tatsächlich konnte die Konfiguration des Farbstoffes **C8O3** durch den Kern-Overhauser-Effekt bestimmt werden.

Dazu wurden in einer 10^{-3} molaren Lösung des Farbstoffes in Deuteroacetonitril die Kreuzpeaks im NOESY-Spektrum (Abbildung 3.1) zwischen den Protonen der NCH_2 -Gruppen und den jeweils räumlich benachbarten Protonen (Abstand $\leq 5 \text{ \AA}$) der Methinkette nachgewiesen, wozu zunächst die im ^1D - ^1H -NMR-Spektrum dicht benachbarten Triplett-signale der NCH_2 -Protonen (4.137 und 4.206 ppm) der $\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ beziehungsweise der $\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{H}$ Struktureinheit zugeordnet werden mussten. Im $^1\text{H}/^1\text{H}$ -Cosy-Experiment zeigt das Triplett beim höheren Feld (4.137 ppm) einen eindeutigen Kreuzpeak zu einem Signal bei 1.95 ppm (das selbst vom Lösungsmittelsignal bei 1.93 ppm überlagert ist) was wiederum eine Wechselwirkung mit einem Signal bei 2.27 ppm (CH_2 -Proton in Nachbarschaft zur Carboxylgruppe) aufweist. Damit ist eine Zuordnung der beiden NCH_2 -Triplett-signale gesichert. Bei einer Mischzeit von 350 ms zur Entwicklung eines NOE-Verstärkungsfaktors

durch dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung wurde anschließend in einem phasenempfindlichen NOESY-Experiment (positive NOE-Kreuzpeaks, negative Diagonalsignale) NOE-Kreuzpeaks zwischen dem NCH₂-Triplettsignal bei 4.137 ppm und dem Dublettsignal des endständigen Methinprotons (6.049 ppm, $^3J = 13.8$ Hz) nachgewiesen. Das andere NCH₂-Triplettsignal bei 4.206 ppm weist einen entsprechenden Kreuzpeak mit dem Triplettsignal des mittelständigen Methinprotons (7.807 ppm) der Cyaninkette auf. Entsprechende Kreuzpeaks ermöglichen auch den Nachweis der räumlichen Nachbarschaft der NCH₂-Gruppierungen zu den Protonen am aromatischen Ring, womit auch die Zuordnung der beiden sehr dicht benachbarten Aromaten-Singulettssignale möglich wird.

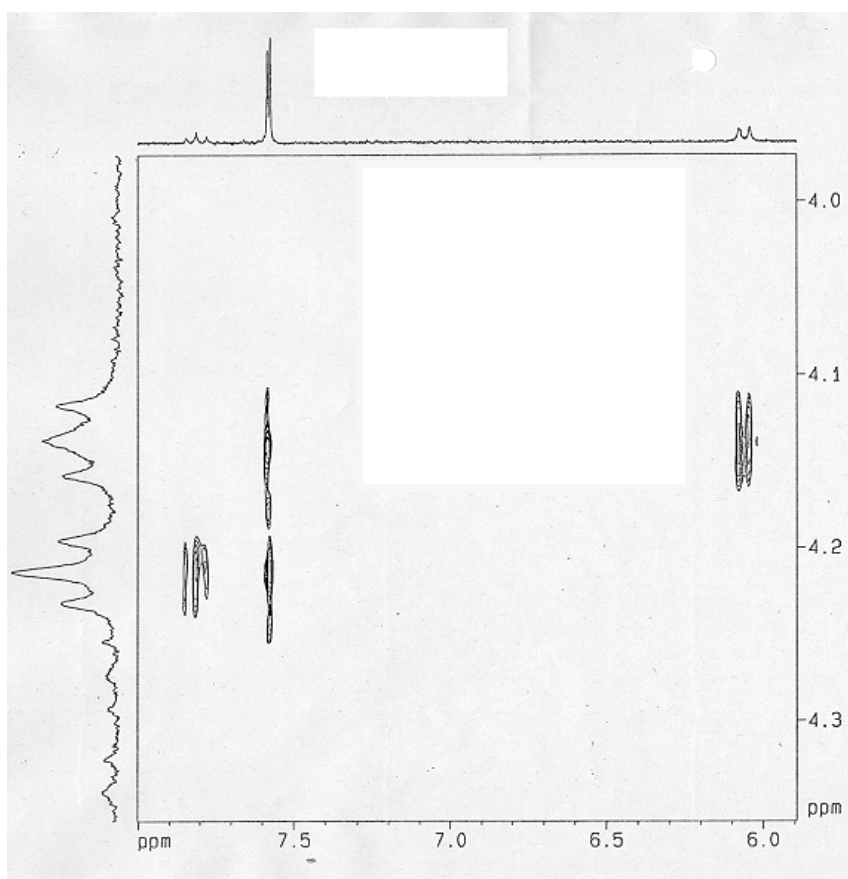


Abbildung 3.1: ^1H -NOESY-Spektrum des Farbstoffes **C803** in CD_3CN ($c = 10^{-3}$ M).

Die enge Nachbarschaft der beiden *n*-Octylreste folgt also indirekt aus den NOESY-Ergebnissen und damit ist die Konfiguration des Cyaninfarbstoffes **C803** in Lösung ein-

deutig gesichert.

3.3.2 Röntgenkristallstrukturanalyse der Farbstoffe C8O3 und C8O4

Ein weiterer Beweis für die, durch NOESY-Experimente gefundene Struktur des Farbstoffes **C8O3**, konnte durch Röntgenkristallstrukturanalyse der Farbstoffe **C8O3** und **C8O4** erbracht werden. Kristalle beider Farbstoffe für die Röntgenstruktur wurden durch direktes Umkristallisieren aus Dimethylsulfoxid gewonnen.

3.3.2.1 Röntgenkristallstruktur des Farbstoffes C8O3

Der Kristall des Farbstoffes **C8O3** wird von einer triklinen Zelle (Raumgruppe $\overline{P1}$) aufgebaut, in der vier Moleküle vorliegen. Die Einheitszelle besteht aus jeweils zwei etwas unterschiedlichen Konformeren A und B und deren zentrosymmetrischen Spiegelbildern A' und B'.

Die Moleküle A und B (A' und B') sind gepaart, wobei die Ebenen der Chromophore (A zu B und A' zu B') durchschnittlich 3.54 Å voneinander entfernt sind. Dies ist ein typischer Wert für die molekulare Packung in J-Aggregaten [Czikkely 1970]. Das Molekül A ist weitgehend planar und die gleichen C—C-Bindungslängen von 1.391 ± 0.010 Å, und die C—N-Abstände von 1.371 ± 0.008 Å sprechen für die gleiche π -Bindungsordnung entlang der Polymethinkette [Kulpe 1980] und somit für eine komplette Delokalisation der π -Elektronen [Smith 1974]. Die Carboxygruppen der Moleküle A und A' zeigen zur selben Seite. Ihr Abstand von 2.97 Å spricht für intermolekulare Wasserstoffbrücken und damit für die Bildung von A-A'-Dimeren. Die *n*-Octylketten stehen, wie bereits durch ^1H -NOESY-Experimente gezeigt wurde, auf derselben Seite und sind laut Kristallstrukturanalyse an den Stickstoffatomen lokalisiert, welche zueinander enger benachbart sind.

Im Gegensatz dazu, sind die beiden Imidazolringe des Moleküle B und B' gegenüber der Methinkette um ca. 18° gegeneinander verdreht. Das Molekül B zeigt eine links-, das Molekül B' eine rechtshändige Symmetrie. Die Sauerstoffatome der beiden Carboxylgruppen eines Moleküls stehen sich gegenüber und bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken (Abstand: 2.415 Å), die die Verdrehung der Chromophore bewirken. Die annähernd gleichen Bindungslängen (1.385 ± 0.014 Å) (Abbildung 3.2) und die gleiche π -Bindungsordnung der

Methinkette sprechen wiederum für eine komplett delokalisiertes π -Elektronen-System.

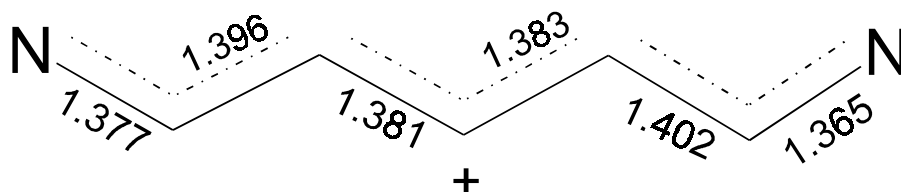


Abbildung 3.2: Bindungslängen (in Å) der Methinkette des Moleküls **B** des Farbstoffes **C803**. Die anderen Atome wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weggelassen.

Gemäss dem Excitonenmodell (siehe Abschnitt 1.3) lässt sich vorhersagen, ob H- oder J-Aggregate gebildet werden (Abbildung 3.3).

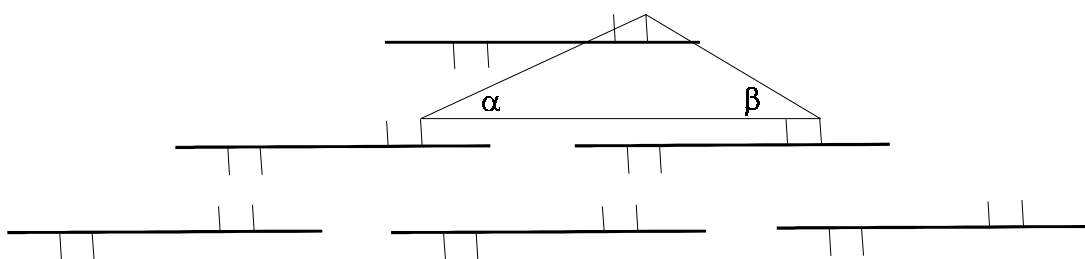


Abbildung 3.3: Ausschnitt aus einer Kristallstruktur eines hypothetischen Moleküls. Die Winkel α und β geben die Versetzungswinkel der π - π gekoppelten Chromophore an, aus denen sich ablesen lässt, ob H- oder J-Aggregate gebildet werden.

Im speziellen Fall des 1,1',3,3'-Tetraethyl-5,5',6,6'-tetrachlorobenzimidacarbocyanins wurden Versetzungswinkel von $\alpha = 15.4^\circ$ und $\beta = 24.2^\circ$ [Smith 1974], beim Farbstoff **C803** von $\alpha = 36^\circ$ und $\beta = 21^\circ$ gefunden, was für die Bildung von J-Aggregaten im Kristallgitter spricht.

Die Kristalle bestehen aus parallelen Schichten von gekoppelten Farbstoffchromophoren im mittleren Abstand von 12 – 13 Å. Da die Octylsubstituenten abgelenkt und teilweise stark verknäult sind, können die Doppelschichten bis auf 24 – 26 Å zusammenrücken. Hyd-

rophobe Wechselwirkungen findet man auch zwischen den Octylketten und den Alkylketten der Acidoalkylsubstituenten, welche sowohl zu den Octylgruppen als auch zwischen zwei Acidoalkylsubstituenten bestehen.

Wie in Abbildung 3.4 gezeigt, bilden die Molekülpaare A, B und A', B' zueinander ein Enantiomerenpaar. Die spiegelbildliche Verdrillung in Molekül B und B' ist anhand der gestrichelten Linie zu erkennen. Wie bereits erwähnt, besitzt das Molekül B eine linkshändige, das Molekül B' dagegen eine rechtshändige Symmetrie.

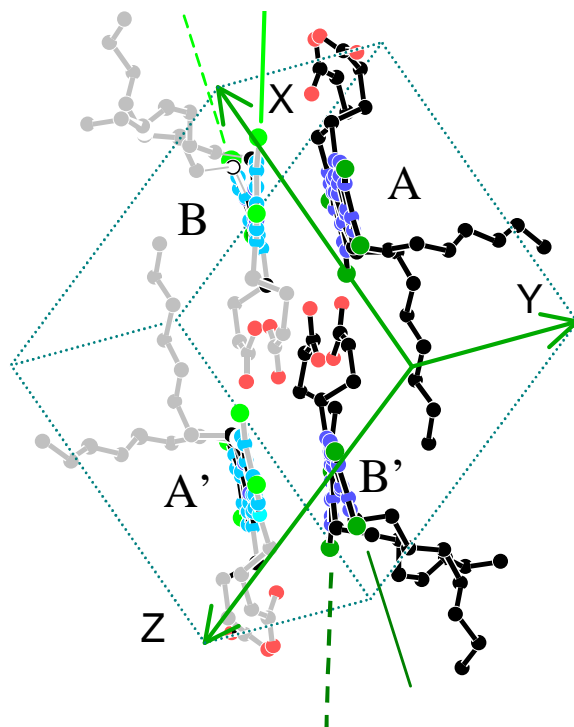


Abbildung 3.4: Bild des Enantiomerenpaares (A, B und A', B') in Kristallen des Farbstoffes **C803**. Die planare Struktur der Moleküle A, A' und die verdrillte Struktur der Moleküle B, B' ist anhand der gestrichelten Linie in Bezug auf die durchgezogene Linie zu erkennen. Die Blickrichtung erfolgt auf die Ebene der Chromophore. Die DMSO-Moleküle, die im Kristall vorliegen, sind hierbei nicht gezeigt.

3.3.2.2 Röntgenkristallstruktur des Farbstoffes C8O4

Der Kristall des Farbstoffes **C8O4** wird von einer monoklinen Einheitszelle (Raumgruppe $P21/n$) aufgebaut, in der ein Molekül vorliegt. Die Bindungslängen innerhalb der Polymethinkette zeigen identische π -Bindungsordnung an und sprechen damit wiederum für eine komplett delokalisiertes π -Elektronen-System. Die Versetzungswinkel von $\alpha = 10.5^\circ$ und $\beta = 16.3^\circ$ deuten auf die Bildung von J-Aggregaten im Kristallgitter hin.

Der Chromophor des Farbstoffes **C8O4** ist fast planar (Abbildung 3.5) und zwischen den Carboxybutylgruppen besteht eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (Abstand: 2.415 Å).

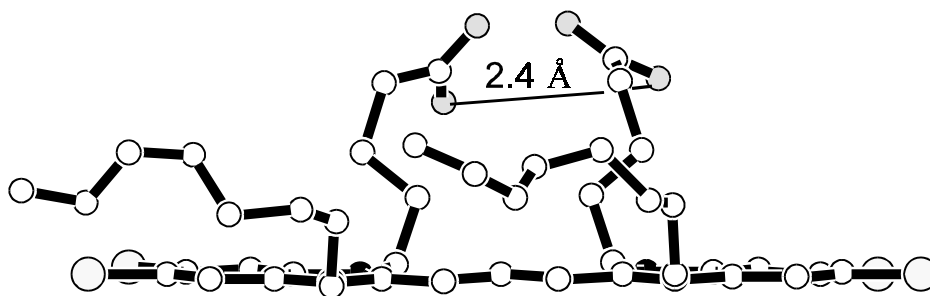


Abbildung 3.5: Röntgenkristallstruktur des Farbstoffes **C8O4** mit intramolekularer Wasserstoffbrücke im Abstand von 2.4 Å..

Der Kristall ist aus parallelen Schichten π - π -gekoppelter Chromophore im (Abbildung 3.6, A) aufgebaut, welche durch hydrophobe Wechselwirkungen im Abstand von 7 Å innerhalb der Schicht verbunden sind (Abbildung 3.6, B).

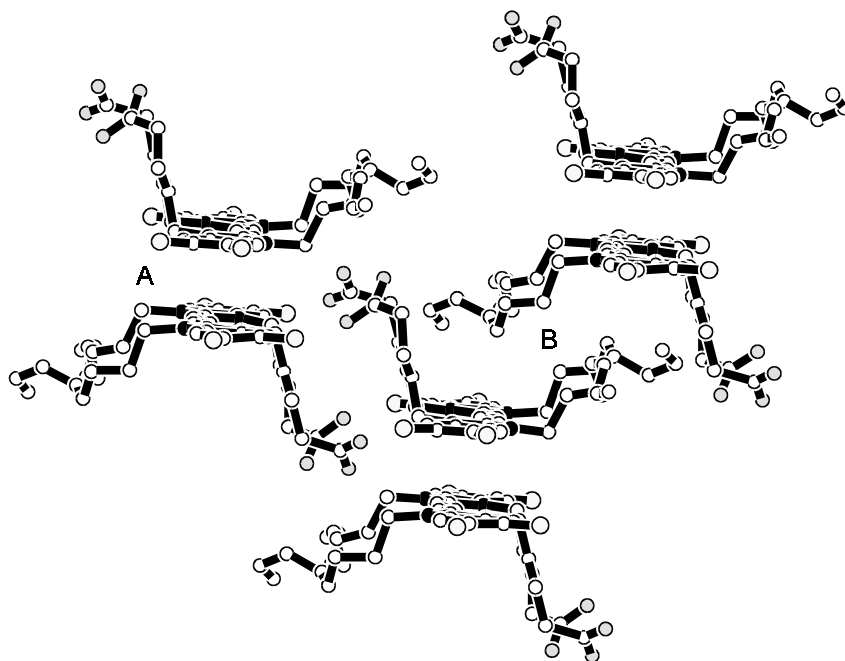


Abbildung 3.6: Ausschnitt aus dem Schichtaufbau des **C804** Kristalls, welcher aus π - π -gekoppelten Chromophoren (A) besteht, die hydrophobe Wechselwirkungen innerhalb der Schicht zeigen (B).

Im Gegensatz zu **C803** sind die *n*-Octylketten langgestreckt und befinden sich an den Stickstoffatomen, die weiter voneinander entfernt sind.

Im Kristall liegen anders als bei Farbstoff **C803** keine Enantiomerenpaare vor.

3.4 Zusammenfassung

Die Veränderung der Stickstoffsubstituenten eines Benzimidacarbocyaninchromophors beeinflussen die spektroskopischen Eigenschaften der Monomere in Dimethylsulfoxid kaum. Bei reinen Proben liegt der maximale molare Extinktionskoeffizient, unabhängig von den Substituenten, bei $185000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$. Farbstoffe, die einen geringeren maximalen molaren Extinktionskoeffizienten besitzen, sind im Wesentlichen durch das Ausgangsprodukt verunreinigt.

Ein ^1H -NMR-NOESY-Experiment zeigt, dass die *n*-Octylketten des Farbstoffes **C803** dicht benachbart auf derselben Seite liegen.

Die Kristallstrukturanalyse des Farbstoffes **C803** ergab, dass die Einheitszelle aus je zwei zueinander spiegelbildlichen Molekülpaaren (A, B und A', B') aufgebaut ist. Die Molekül A und A' sind weitgehend planar und bilden intermolekulare Wasserstoffbrücken, wogegen die Moleküle B und B', aufgrund von intramolekularen Wasserstoffbrücken, spiegelsymmetrisch gegeneinander verdreht sind.

Die Kristalle beider Substanzen sind aus Schichten aufgebaut, die im Wesentlichen durch hydrophobe Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

Die Moleküle im Kristall des Farbstoffes **C804** sind weitgehend planar und bilden keine Enantiomerenpaare.

3.5 Literatur

- Bach 1997: G. Bach und S. Dähne, in *RODD'S Chemistry of Carbon Compounds Vol. IV^B*, M. Sainsbury (Ed.), Amsterdam, Elsevier Science, **1997**, 383
- Czikkely 1970: V. Czikkely, H. D. Foersterling, H. Kuhn, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, 6, 11
- Deligeorgiev 1998: T. D. Deligeorgiev, D. A. Zaneva, S. H. Kim und R. W. Sabnis, *Dyes Pigm.* **1998**, 37 (3), 205
- Deligeorgiev 2000: T. G. Deligeorgiev, N. I. Gadjev, I. T. Timtcheva, V. A. Maximova, H. E. Katerinopoulos und E. Foukaraki, *Dyes Pigm.* **2000**, 44 (2), 131
- De Rossi 1995: U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, und S. Daehne, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 203
- Khimenko 1997: V. Khimenko, A. K. Chibisov und H. Görner, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 7304
- Krieg 1993: M. Krieg, R. W. Redmond, *Photochem. Photobiol.* **1993**, 57, 472
- Kulpe 1980: S. Kulpe, I. Seidel, *Z. Chem.* **1980**, 20, 300
- Maeda 1984: M. Maeda, *Laser Dyes*, Tokio, Academic Press, **1984**
- Norland 1970: K. Norland, A. Ames, und T. Taylor, *Phot. Sci. Eng.* **1970**, 14, 295
- Schäfer 1973: F. P. Schäfer, *Dye Lasers*, New York, Springer, **1973**
- Smith 1974: D. L. Smith, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18 (3), 309
- Tyutyulkov 1991: N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Dietz, A. Tadjer, *Polymethine Dyes, Structure and Properties*, Sofia, St. Kliment Ohridski University Press, **1991**, und darin zitierte Literatur

4 Statische Spektroskopie der J-Aggregate

Obwohl nach Kapitel 3 die Monomermoleküle der untersuchten Farbstoffe nur geringe Unterschiede in ihren spektroskopischen Eigenschaften aufweisen, unterscheidet sich ihr Aggregationsverhalten deutlich. Im folgenden Kapitel wird die Absorptions- und Fluoreszenzspektroskopie der J-Aggregate der Farbstoffe dargestellt. Darüber hinaus wird speziell auf die Farbstoffe **C8O3** und **C8O4** in Kapitel 5 und Kapitel 6 eingegangen.

Für vergleichende Untersuchungen der J-Aggregation aller 21 vorliegenden Farbstoffe wurden, soweit möglich, Lösungen in 10 mM wässriger NaOH hergestellt. Falls auf Grund der schlechten Löslichkeit mancher Farbstoffe in wässriger NaOH methanolische Stammlösungen mit wässriger NaOH verdünnt werden mussten, ist dies in Tabelle 4.2 vermerkt. Es wurde darauf geachtet, dass der Methanolgehalt in der Lösung einen Maximalwert von 10% (v/v) nicht übersteigt.

Die Ergebnisse der UV/Vis- und Fluoreszenz-spektroskopischen Messungen sind in der Tabelle 4.2 zusammengestellt. Die Spektren lassen sich in 3 charakteristische Gruppen einteilen, die bei den jeweiligen Farbstoffen angegeben sind.

4.1 J-Aggregate des Typs I

J-Aggregate des Typs I zeigen prinzipiell das gleiche Verhalten wie der in der Literatur detailliert untersuchte Farbstoff **TDBC** (5,5',6,6'-Tetrachloro-1,1'-diethyl-3,3'-bis(4-sulfobutyl)-benzimidacarbocyanin, hier: **C2S4**). Es wird ausschliesslich eine J-Absorptionsbande gebildet, die starke Resonanzfluoreszenz besitzt [Makio 1980]. Alle J-Aggregate diese Typs sind optisch inaktiv, und der maximale molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\max(J)}$ steigt zumeist stark mit zunehmender Konzentration an (Beispiele siehe Abbildung 4.4). Die Aggregate stehen mit den Monomermolekülen annähernd im Gleichgewicht. Die Konzentrationsabhängigkeit von $\epsilon_{\max(J)}$ ist bei den Farbstoffen **C4S4** und **C8S4** weniger stark. In wässriger Lösung zeigen letztere keine Monomerabsorption, was auf eine sehr starke Aggregationstendenz zurückzuführen ist.

Als Beispiel ist in Abbildung 4.1 das Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C6O3** bei

unterschiedlichen Konzentrationen gezeigt. Auf die Konzentrationsabhängigkeit von $\epsilon_{\max}(\text{J})$ ausgewählter Farbstoffe wird in Abbildung 4.3 und Abbildung 4.4 noch eingegangen.

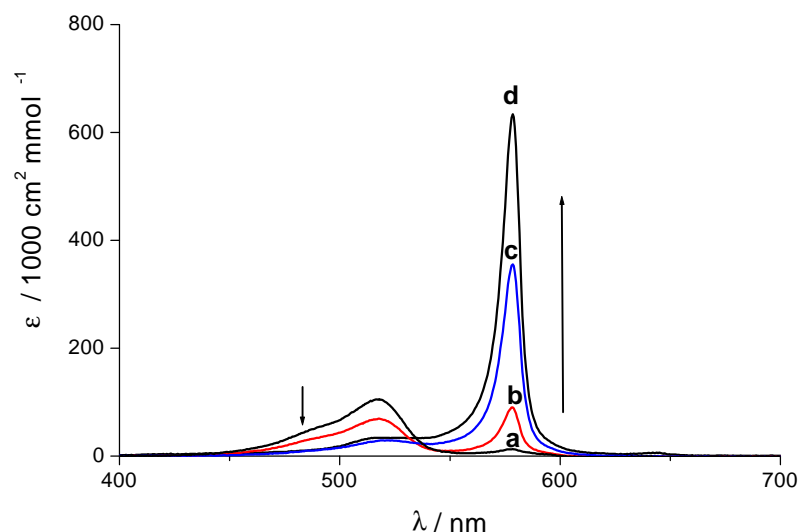


Abbildung 4.1: Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C603** in 10 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur als Beispiel für J-Aggregate des Typs I (a: 6.7×10^{-7} M, b: 2.0×10^{-6} M, c: 1.9×10^{-5} M, d: 4.0×10^{-4} M).

Entgegen dem Verhalten des Absorptionsmaximums der Monomerfarbstoffe $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ ändern sich das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}^{\text{abs(J)}}$ und die Halbwertsbreite $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$ der J-Aggregate in stärkerem Maße in Abhängigkeit von den Stickstoffsubstituenten. In Serie A repräsentieren die Farbstoffe **C203**, **C403** und **C603** J-Aggregate des Typs I. Das Absorptionsmaximum $\lambda_{\max}^{\text{abs(J)}}$ des Farbstoffes **C203** liegt bei 595 nm und wird mit zunehmender Kettenlänge der 1,1'-Di-alkyl-Substituenten blauverschoben. Andererseits zeigen die Halbwertsbreiten der Absorption $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$ und der Fluoreszenz $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em(J)}}$ keine Regelmäßigkeit. Die Halbwertsbreite der Absorptionsbande des Farbstoffes **C603** ist, verglichen mit den anderen Farbstoffen, mit 291 cm^{-1} sehr schmal, während der Farbstoff **C403** mit 280 cm^{-1} die kleinste Halbwertsbreite der Fluoreszenz besitzt.

In Serie B zählen die Farbstoffe **C8O4** und **C8O5** zu den J-Aggregaten des Typs I und zeigen ähnliche Charakteristika wie der Farbstoff **C6O3**. Der Farbstoff **C8O2** wandelt sich innerhalb von 6 Tagen von einem Davydov-aufgespaltenen J-Aggregat des Typs II in ein J-Aggregat des Typs I mit nur einer Bande bei 593 nm um.

In Serie C gehören bis auf **C8S2** alle Farbstoffe zum Typ I. Die J-Aggregate des Farbstoffes **C8S3** zeigen beim Lösen zunächst Davydov-Aufspaltung des Typs II. Ähnlich wie **C8O2** wandeln sie sich nach mehreren Stunden in Typ I Aggregate mit nur einer J-Bande um. Die J-Aggregate des Farbstoffes **C8S4** besitzt dabei die längstwellige Absorptions- und Fluoreszenzbande. Die J-Aggregate von **C2S4** weisen die geringste Halbwertsbreite beider Banden auf.

Die Kopplungsstärke $\Delta \tilde{\nu}^{(J)}$ zwischen den Molekülen innerhalb eines J-Aggregates kann aus der Rotverschiebung zwischen Absorptionsmaximum des Monomers $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ und des Absorptionsmaximum der J-Aggregate $\lambda_{\max}^{\text{abs}(J)}$ abgeschätzt werden [Lindrum 1995]. Die Kopplungsstärke in Serie A nimmt mit zunehmender 1,1'-Alkylkettenlänge ab, wahrscheinlich infolge zunehmender sterischer Behinderung durch die Alkylgruppen.

Die Kopplungsstärken in Serie B sind im Vergleich zu Serie A geringer und nehmen mit zunehmender Kettenlänge der 3,3'-Carboxyalkyl-Substituenten ab, so dass auch hier mit einer zunehmenden sterischen Behinderung gerechnet werden muss.

In Serie C besitzen die J-Aggregate der Farbstoffe mit 3,3'-Di-(sulfopropyl)-Substituenten annähernd die gleiche Kopplungsstärke. Wie in Serie A ist bei den J-Aggregaten von **C4S4** die Kopplungsstärke der 1,1'-di-*n*-butyl-substituierten J-Aggregate kleiner als die der 1,1'-di-ethyl-substituierten (**C2S4**). Dagegen besitzen die 1,1'-di-*n*-octylsubstituierten J-Aggregate des Farbstoffes **C8S4** mit $\Delta \tilde{\nu}^{(J)} = 2132 \text{ cm}^{-1}$ eine ziemlich hohe Kopplungsstärke.

4.2 J-Aggregate des Typs II

J-Aggregate des Typs II besitzen eine Davydov-aufgespaltene J-Bande, deren beide Komponenten optisch aktiv sind. Es wurde bereits früher von Pawlik gezeigt, dass eine

Grundvoraussetzung für das Auftreten von optischer Aktivität die amphiphile Natur der Monomermoleküle ist [Pawlik 1997]. Diese müssen 1,1'-Di-*n*-alkyl-Substituenten länger als *n*-Hexyl und 3,3'-Di-(ω -acido-*n*-alkyl)-Substituenten mit einer Ethyl- oder Propylkette besitzen. Die Farbstoffe **C7O3**, **C8O3**, **C10O3**, **C11O3**, **C12O3**, **C13O3**, **C8O2** und **C8S3** gehören diesem Typ an. Wie schon zuvor erwähnt wurde, bilden die J-Aggregate der Farbstoffe **C8O2** und **C8S3** bevorzugt Typ I-Aggregate.

Abbildung 4.2 zeigt als Beispiel die Konzentrationsabhängigkeit des Farbstoffes **C10O3**. Normalerweise ist das Verhältnis der maximalen Intensitäten der beiden Davydov-Komponenten (Tabelle 4.2) bei unterschiedlichen Konzentrationen konstant. In manchen Fällen ändert es sich aufgrund der Überlappung mit der dritten Absorptionsbande bei höheren Energien. Im Gegensatz zu den J-Aggregaten des Typs I (Abbildung 4.1) besteht kein erkennbares Gleichgewicht mit Monomermolekülen.

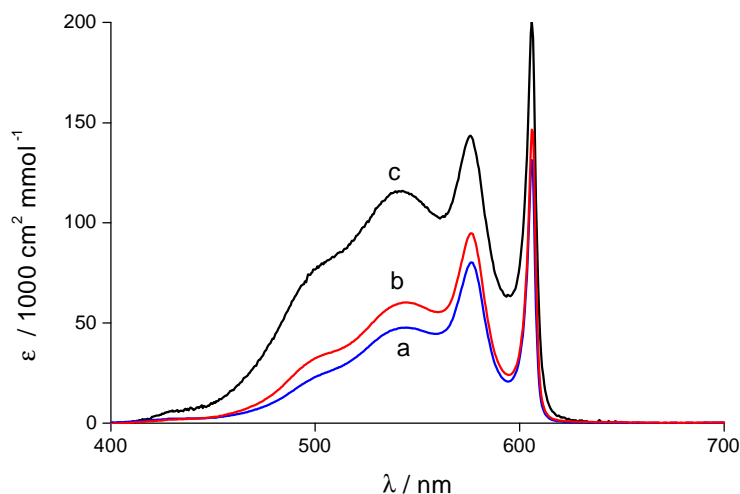


Abbildung 4.2: Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C10O3** bei verschiedenen Konzentrationen in 10 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur als Beispiel für ein J-Aggregat des Typ II (a: 1.7×10^{-5} M, b: 2.2×10^{-5} M, c: 4.4×10^{-5} M).

Der pro Monomer berechnete Extinktionskoeffizient der J-Aggregate hängt von der Farbstoffkonzentration ab und zeigt beispielsweise für das Pseudoisocyanin (**PIC**) bei Konzent-

rationen $> 10^{-2}$ M eine Sättigung bei $250000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}^{-1}$ [Daltrozzi 1974]. Für den Farbstoff **C2S4 (TDBC)** werden dagegen viel höhere Extinktionskoeffizienten erreicht ($> 1 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{mmol}^{-1}$) [De Rossi 1995].

Die Konzentrationsabhängigkeit des maximalen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{max (J)}}$ einiger der J-Aggregate des Typs II ist in Abbildung 4.3 und die des Typs I in Abbildung 4.4 dargestellt. Für die Bestimmung der maximalen molaren Extinktionskoeffizienten wurden jeweils drei equilibrierte Proben verwendet. Die maximalen molaren Extinktionskoeffizienten sind mit dem Fehler jeder einzelnen Mikroküvette korrigiert. In den Abbildungen sind die Mittelwerte der maximalen molaren Extinktionskoeffizienten der längstwelligen J-Bande und deren Fehler dargestellt. Der molare Extinktionskoeffizient der J-Aggregate von unreinen Farbstoffen, die einen niedrigeren monomeren molaren Extinktionskoeffizienten als **C8O3** ($185000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}^{-1}$) besitzen, wurden mit dem jeweiligen Faktor F ($F = \frac{\epsilon_{\text{max, gemessen}}}{185000}$) korrigiert. In Tabelle 4.1 sind die zugehörigen Korrelationskoeffizienten R^2 und die Geradengleichungen y der Konzentrationsabhängigkeit von $\epsilon_{\text{max (J)}}$ der J-Aggregate verzeichnet.

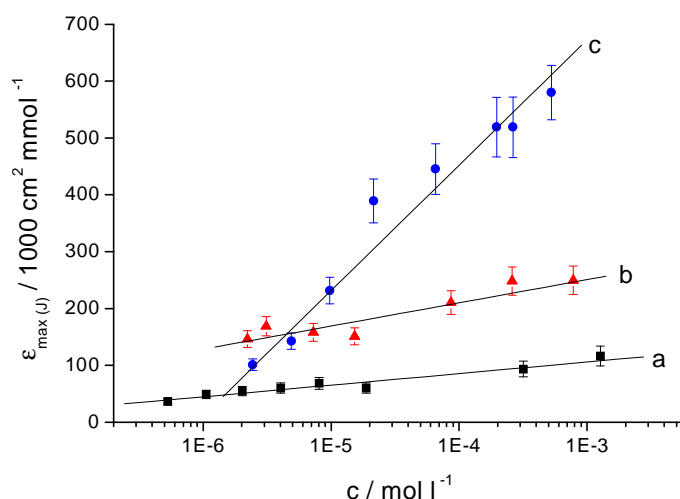


Abbildung 4.3: Molare Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{max (J)}}$ der längerwelligen Davydov-Komponente der J-Aggregate des Typs II in 10 mM wässriger NaOH (b, c) oder wässriger NaOH mit bis zu 10% (v/v) Methanol (a) bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit von der Konzentration.

a: ■ **C7O3**

b: ▲ **C11O3**

c: ● **C13O3**

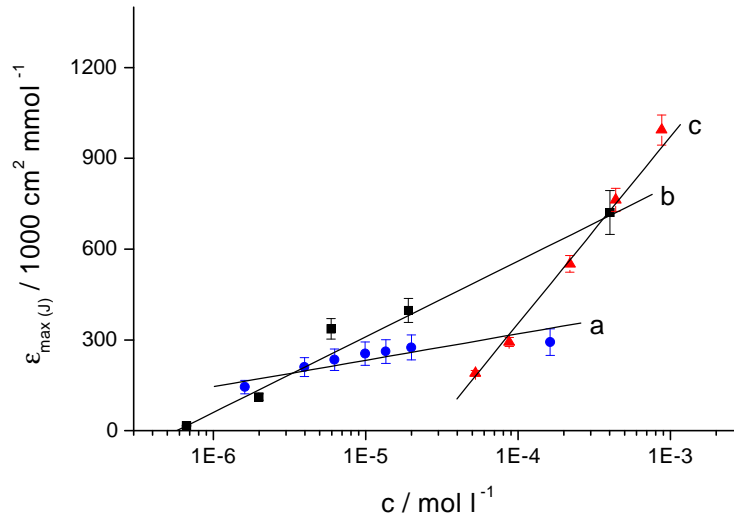


Abbildung 4.4: Molare Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{max}}(J)$ der J-Aggregate des Typs I in 10 mM wässriger NaOH (a, b) und 1 mM wässriger NaOH (c) bei Raumtemperatur, in Abhängigkeit von der Konzentration.

a: ● C403

b: ■ C603

c: ▲ C2S4

Um das Verhalten der molaren Extinktionskoeffizienten visuell vergleichen zu können, sei darauf hingewiesen, dass die Ordinate von Abbildung 4.4 im Vergleich zu Abbildung 4.3 um den Faktor 2 gestaucht ist.

Tabelle 4.1: Korrelationskoeffizient R^2 und die Geradengleichung der Konzentrationsabhängigkeit des maximalen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max(J)}$ der J-Aggregate des Typs I und des Typs II.

Aggregat-Typ	Farbstoff	R^2	$\epsilon_{\max(J)} = A + B \cdot \log_{10}(c)$	
			A	B
Typ I	C4O3	0.92	6.69×10^5	8.74×10^4
	C6O3	0.98	1.56×10^6	2.50×10^5
	C2S4	0.99	2.83×10^6	6.18×10^5
Typ II	C7O3	0.96	1.67×10^5	2.04×10^4
	C11O3	0.90	3.37×10^5	4.08×10^4
	C13O3	0.99	1.33×10^6	2.20×10^5

In der Regel haben Typ I J-Aggregate eine grössere Konzentrationsabhängigkeit des maximalen molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max(J)}$ als die des Typs II.

Wie bei den Aggregaten des Typ I variiert auch bei den J-Aggregaten des Typs II die Position und Halbwertsbreite der J-Absorptionsbanden in Abhängigkeit von den Stickstoff-Substituenten. Das beeindruckendste Ergebnis ist die geringe Halbwertsbreite der längstwelligen Davydov-Komponente der Farbstoffe **C8O3** und **C12O3**, die mit Werten von 120 cm^{-1} und 130 cm^{-1} die kleinsten sind, die jemals in konjugierten organischen Molekülen bei Raumtemperatur gefunden wurden.

Auch der Grad der Davydov-Aufspaltung Δ ändert sich von Farbstoff zu Farbstoff. Das ist verständlich, da er von der intermolekularen Anordnung der Moleküle in den Aggregaten abhängt, die ihrerseits von der Art der Substituenten beeinflusst wird.

Es sei nochmals darauf hingewiesen, dass in den Fluoreszenzspektren keine Davydov-

Aufspaltung stattfindet. Die Emission befindet sich in Resonanz mit der langwelligen Davydov-Komponente.

Um die Kopplungsstärke $\Delta \tilde{\nu}^{(j)}$ der Farbstoffmoleküle des Typ II abschätzen zu können, wird die Differenz zwischen dem Absorptionsmaximum der Monomere und dem Absorptionsmaximum der langwelligen J-Bande herangezogen. Wie bei Typ I hängt die Kopplung von den Stickstoff-Substituenten ab. Die Kopplungsstärke liegt generell über 2000 cm^{-1} , was im Mittel eine stärkere Kopplung als bei den Typ I Aggregaten bedeutet.

4.3 J-Aggregate des Typs III

J-Aggregate des Typs III (Tabelle 4.2) sind Ausnahmefälle. Einige Absorptionsspektren sind in Abbildung 4.5 aufgeführt.

Der Farbstoff **C8O3-PF** besitzt anstatt der 1,1'-Di-*n*-octyl-gruppen zwei Pentafluor-*n*-octyl Substituenten und zeigt einerseits eine blauverschobene H-Bande, im Spektrum angedeutet durch die Schulter bei 480 nm und andererseits eine rotverschobene J-Bande bei 546 nm. Sie ist breiter als bei anderen J-Aggregaten. Die J-Aggregate dieses Farbstoffes fluoreszieren nicht. Der Farbstoff **C(O3)₄** besitzt vier 1,1',3,3'-(3-carboxy-*n*-propyl)-Substituenten und zeigt im Absorptionsspektrum nur Monomere mit einer Bande bei 519 nm und einer Schulter bei 490 nm. Die Fluoreszenzbande zeigt eine normale Stokes-Verschiebung von 680 cm^{-1} . Die Absorptionsspektren beider Farbstoffe in 10 mM wässriger NaOH-Lösung mit 10% (v/v) Methanol sind im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-3} M konzentrationsunabhängig.

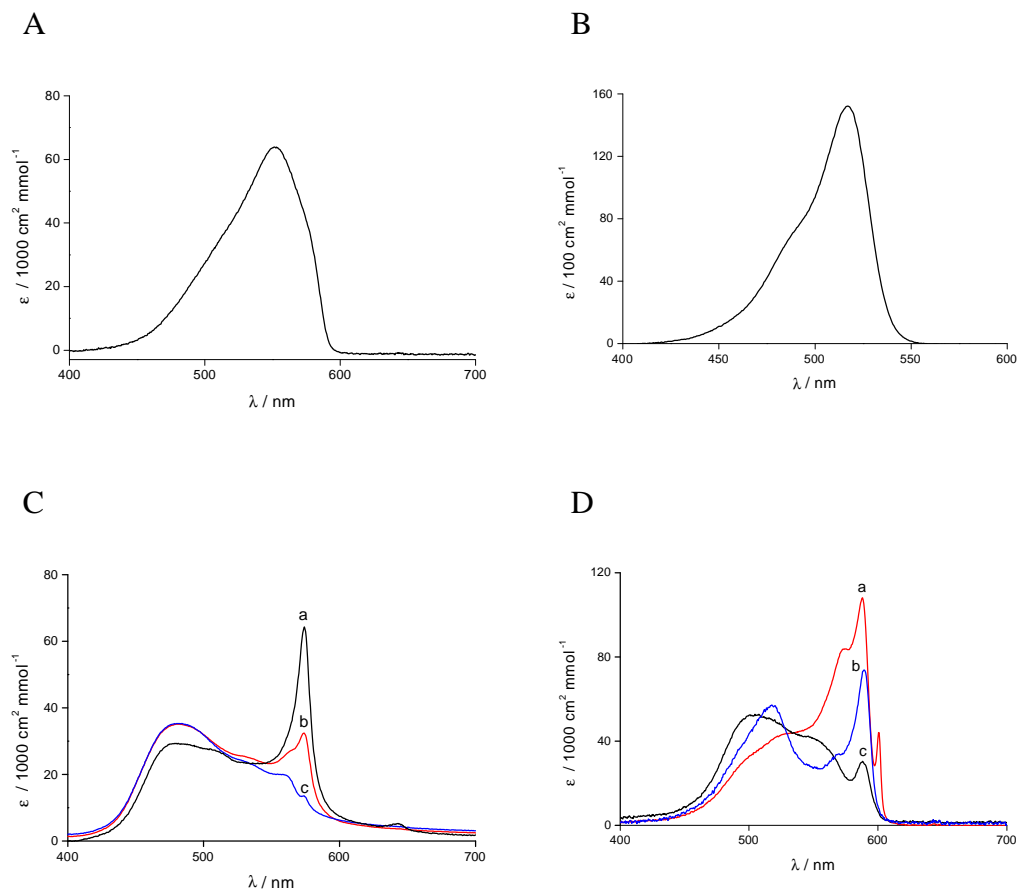


Abbildung 4.5: Absorptionsspektren der J-Aggregate des Typs III in 10 mM wässriger NaOH (D) oder in wässriger NaOH mit Zusatz von 10% (v/v) Methanol bei Raumtemperatur.

A Farbstoff **C803-PF** ($c = 2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$)

B Farbstoff **C(O3)₄** ($c = 2.3 \times 10^{-6} \text{ M}$)

C Farbstoff **C801**; a: $1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ b: $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ c: $4.5 \times 10^{-5} \text{ M}$

D Farbstoff **C802**; a: $2.8 \times 10^{-6} \text{ M}$ b: $9.5 \times 10^{-7} \text{ M}$ c: $2.3 \times 10^{-7} \text{ M}$

Auch die J-Aggregate der Farbstoffe **C801**, **C802** und **C8S2** müssen dem Typ III zugeordnet werden, da ihre konzentrations- und zeitabhängigen Spektren ziemlich kompliziert sind (Abbildung 4.5). Die J-Aggregate des Farbstoffes **C801** besitzen neben einer J-Bande bei 574 nm eine deutlich ausgeprägte H-Bande bei 481 nm. Die J-Aggregate des Farbstoffs **C802** besitzen mehrere Absorptionsbanden bei längeren und kürzeren Wellenlängen als die

Monomere. Das Auftreten der verschiedenen Banden hängt sehr stark von der Konzentration und den Präparationsbedingungen ab. Beide Farbstoffe fluoreszieren nicht. Der Farbstoff **C8S2** verhält sich erstaunlicherweise nicht so wie der strukturell ähnliche Farbstoff **C8O2**. Das Absorptionsverhalten des Farbstoffs **C8S2** ist ähnlich wie **C8O1**, gekennzeichnet durch eine J-Bande bei 585 nm, einer Schulter bei 541 nm und einer deutlichen H-Bande bei 502 nm. Im Gegensatz zum nichtfluoreszierenden **C8O1** zeigt jedoch die J-Bande von **C8S2** Resonanzfluoreszenz.

Tabelle 4.2: Absorptions- und Fluoreszenzdaten der J-Aggregate in wässriger Lösung der Serie A (**CmO3**), Serie B (**C8On**), Serie C (**CmSn**) und der Serie D

Serie A (CmO3)

Farbstoff	Aggregat typ	Absorption		Fluoreszenz			Δ
		$\lambda_{\max}^{\text{abs(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$	$\lambda_{\max}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}^{(J)}$	
		[nm]	[cm ⁻¹]	[nm]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
C2O3 ^[a]	I	595	340	595	304	2259	
C4O3 ^[a]	I	587	350	588	280	1886	
C6O3 ^[b]	I	578	291	580	339	1638	
C7O3 ^[b]	II	578/602	312	601	199	2314	691
C8O3 ^[a]	II	562/583 600	120	602	216	2273	486
C10O3 ^[a]	II	575/606	153	606	210	2460	876
C11O3 ^[a]	II	578/605	219	605	175	2446	772
C12O3 ^[a]	II	573/604	130	604.5	232	2347	896
C13O3 ^[a]	II	578/603	582	602	348	2341	717

^[a] 10 mM wässrige NaOH-Lösung

^[b] wässrige NaOH-Lösung mit Zusatz von bis zu 10% Methanol (v/v)

Fortsetzung Tabelle 4.2:

Serie B (C8On)

Farbstoff	Aggregat typ	Absorption		Fluoreszenz			Δ
		$\lambda_{\max}^{\text{abs(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$	$\lambda_{\max}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}^{(J)}$	
		[nm]	[cm ⁻¹]	[nm]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
C8O1 ^[b]	III	481(H)/ 574	405	keine Fluores- zenz		1589	
C8O2 ^[a]	III	590/601	244	keine Fluores- zenz		2336	813
	I	593	633	keine Fluores- zenz		2112	
C8O3 ^[a]	II	562/583 600	120	602	216	2273	486
C8O4 ^[c]	I	586	307	585	333	1875	
C8O5 ^[a]	I	582	365	581	315	1757	

^[a] 10 mM wässrige NaOH-Lösung

^[b] wässrige NaOH-Lösung mit Zusatz von bis zu 10% Methanol (v/v)

^[c] 1 mM wässrige NaOH-Lösung

Fortsetzung Tabelle 4.2:

Serie C (CmSn)

Farbstoff	Aggregat typ	Absorption		Fluoreszenz			Δ
		$\lambda_{\max}^{\text{abs(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$	$\lambda_{\max}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}^{\text{(J)}}$	
		[nm]	[cm ⁻¹]	[nm]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
C2S3 ^[a]	I	588.5	331	588.5	292	2030	
C2S4 ^[c]	I	587	212	588	260	2011	
C4S4 ^[a]	I	585.5	237	585.5	282	1860	
C8S2 ^[b]	III	502(H)/ 585	184	586	358	1809	
C8S3 ^[b]	II	584/601	234	601	397	2283	484
	I	591.5	410	keine Fluores- zenz de- tektier- bar		2015	
C8S4 ^[b]	I	595	322	599	296	2132	

^[a] 10 mM wässrige NaOH-Lösung

^[b] wässrige NaOH-Lösung mit Zusatz von bis zu 10% Methanol (v/v)

^[c] 1 mM wässrige NaOH-Lösung

Fortsetzung Tabelle 4.2

Serie D

Farbstoff	Aggregat typ	Absorption		Fluoreszenz			Δ
		$\lambda_{\max}^{\text{abs(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$	$\lambda_{\max}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}_{1/2}^{\text{em(J)}}$	$\Delta\tilde{\nu}^{(J)}$	
		[nm]	[cm ⁻¹]	[nm]	[cm ⁻¹]	[cm ⁻¹]	
C(O3)₄ ^[b]	III	519	1134	538	1428		
C8O3-PF ^[b]	III	546	1298	keine Fluo- reszenz detek- tierbar		829	

^[a] 10 mM wässrige NaOH-Lösung

^[b] wässrige NaOH-Lösung mit Zusatz von bis zu 10% Methanol (v/v)

4.4 Zusammenfassung

Obwohl das chromophore System aller Farbstoffe **CmXn** identisch ist, und sie im monomeren Zustand ähnliche spektroskopische Eigenschaften aufweisen, zeigen die Aggregate unterschiedliches spektroskopisches Verhalten in Abhängigkeit der 1,1'- und 3,3'-Stickstoffsubstituenten. Die J-Aggregate lassen sich in drei unterschiedliche Gruppen einteilen. Typ I-Aggregate, deren Chromophor *n*-Alkyl-Substituenten kürzer als *n*-Heptyl besitzt, zeigen nur eine, zum Monomer rotverschobene, J-Bande. Typ II Aggregate, welche 1,1'-Di-*n*-heptyl und längere Alkylketten in Kombination mit 3,3'-bis-(2-acidoethyl-) oder 3,3'-bis-(3-acido-*n*-propyl-) Substituenten besitzen, zeigen ein Davydov-aufgespaltenes J-Absorptionsspektrum. Typ III Aggregate sind Ausnahmen mit stark hydrophoben (**C8O3-PF**) und stark hydrophilen (**C(O3)₄**) Substituenten, die H-Aggregate bzw. Monomere bilden. Das gleiche gilt für Farbstoffe, die sehr kurze ω-acidoalkyl-Substituenten, wie bei-

spielsweise **C8O1**, besitzen. Im Gegensatz zu anderen 1,1'-Diethyl-3,3'-di-*n*-alkyl-5,5',6,6'-tetrachlorobenzimidocarbocyaniniodid-Derivaten, die in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge nur geringe Änderungen bei der J-Aggregation aufweisen [Chen 1993] sind bei den hier untersuchten Farbstoffen deutliche Unterschiede im Aggregationsverhalten zu beobachten.

4.5 Literatur

- Chen 1993: B. Chen, B.-F. Li, J.-R. Li und L. Jiang, *Sci. China B* **1993**, 36 (8), 927
- Daltrozzo 1974: E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, und F. Haimerl, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18 (4), 441
- De Rossi 1995: U. De Rossi, J. Moll, M. Spieles, G. Bach, und S. Daehne, *J. prakt. Chem.* **1995**, 337, 203
- Lindrum 1995: M. Lindrum, S. Daehne, *Phys. Stat. Sol. (b)* **1995**, 189, 51
- Makio 1980: S. Makio, N. Kanamaru, J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 3120
- Pawlik 1997: A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi und S. Daehne, *J. Phys Chem. B* **1997**, 101, 5646
- Spitz 1998: C. Spitz und S. Daehne, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1998**, 102 (5), 738

5 Die chiralen J-Aggregate des Farbstoffes C8O3

5.1 Einleitung

Seit der Annahme der DNA-Doppelhelix durch *Watson* und *Crick* im Jahre 1953 [Watson 1953] faszinieren helikale Strukturen. Die Selbstorganisation von Molekülen zu helikalen Architekturen werden in der nanoskopischen Welt in Form von einfachen α -helikalen Polypeptiden und der Doppelhelix von Nukleinsäuren bis hin zu komplexeren helikalen Proteinstrukturen, wie z. B. der Proteinhülle des Tabakmosaikvirus (TMV) [Franklin 1955] oder die Struktur des Collagens, gefunden. Collagen ist z. B. aus drei linkshändigen Helices aufgebaut, die sich zu einer rechtsgängigen Helix verwinden [Eyre 1980].

Inspiziert durch diese Strukturen wurden in den letzten Jahren viele künstliche helikale Strukturen synthetisiert. Ein bekanntes Beispiel ist der Aufbau von Helices mit Hilfe von Metallkoordinationsverbindungen [Mamula 1998, Mamula 1999, Piguet 1997, Ezuhara 1999, Kawamoto 1996, Provent 1997]. Die meisten dieser Helices werden dabei aus achiralen Liganden gebildet, wobei die Induktion der Chiralität durch die Komplexbildung geschieht [Mamula 1999]. Helikale Strukturen werden außerdem von Helicen [Kiupel 1998], achiralen bananenförmigen Molekülen in Flüssigkristallen [Sekine 1997], durch Selbstorganisation eines Paares von zwei unterschiedlichen achiralen Molekülen – ein Pyrimidin- und Triazinderivat - [Yang 1999], von Block-Copolymeren [Cornelissen 1998, Jung 1996], von Polymeren [Koe 1999, Green 1999], von scheibenförmigen Phthalocyaninmolekülen mit chiralen Seitenketten [Engelkamp 1998, Engelkamp 1999], von amphiphilen Quadratsäurefarbstoffen [Chen 1996], von achiralen Diharnstoffderivaten [van Esch 1997] und von Zwillingsstensen in Wasser [Oda 1998], gebildet. Interessant ist auch die Organisation von oberflächenaktiven Substanzen und von Amphiphilen mit chiralen Seitenketten zu Helices. In diesem Fall wird die chirale Struktur der Einzelmoleküle auf die Überstruktur der Helices übertragen [Yager 1992, Rowan 1998]. Zahlreiche elektronenmikroskopische Aufnahmen von supramolekularen Helices sind in den Arbeiten von *Nolte* [Rowan 1998, Engelkamp 1999, Cornelissen 1998], *Yang* [Yang 1999], *Nakashima* [Nakashima 1985], *Oda* [Oda 1998, Oda 1999] und *Fuhrhop* [Fuhrhop 1994] gezeigt.

Im Jahre 1999 wurde in der Arbeitsgruppe von *Armitage* die helikale Struktur von Cya-

ninfarbstoff-Aggregaten untersucht, die mit Hilfe von DNA/PNA^{vi}-Templaten entstehen [Seifert 1999, Smith 1999].

Im Vordergrund des nächsten Kapitels stehen circulardichroitische (CD), linear dichroitische (LD) und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen der chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C803**, sowie kryogene Transmissions-Elektronenmikroskopische (Cryo-TEM) Aufnahmen der supramolekularen Struktur dieser Aggregate. Letztere wurden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung am Elektronenmikroskopiezentrum der FU Berlin aufgenommen.

5.2 Chiroptische Methoden

Chiroptische Methoden beschreiben die Wechselwirkung zwischen polarisiertem Licht und chiralen Molekülen. Dabei werden für zwei Enantiomere jeweils Messwerte (ORD, CD, etc.) entgegengesetzten Vorzeichens erhalten [Snatzke 1981, Snatzke 1982, Snatzke 1994]. Im Allgemeinen unterscheidet man drei Arten von chiroptischen Methoden, die optische Rotationsdispersion (ORD), den Circulardichroismus (CD) und die Polarimetrie [Schmidt 1994].

5.2.1 Optische Rotationsdispersion

Linear polarisiertes Licht kann als Überlagerung von links- und rechts circular polarisiertem Licht aufgefasst werden, wie Abbildung 5.1 zeigt. Die Addition der elektrischen Feldvektoren von links (\vec{E}_L) und rechts (\vec{E}_R) circular polarisiertem Licht gleicher Frequenz, gleicher Wellenlänge und gleicher Intensität zeigt zu jedem Zeitpunkt (t) linear polarisiertes Licht (\vec{E}), welches dabei nur in einer Ebene schwingt.

^{vi} PNA ist ein synthetisches Analogon von DNA und RNA

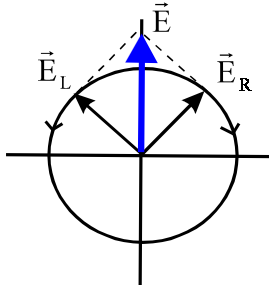
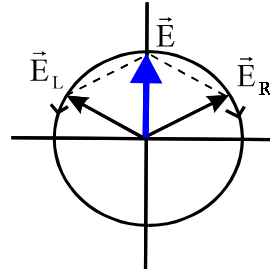
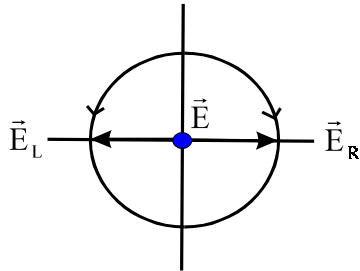
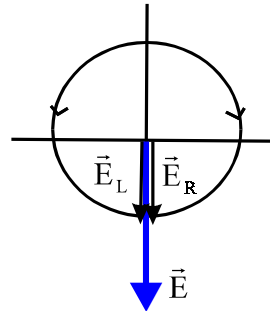
$t = 0$  $t = 1$  $t = 2$  $t = 3$ 

Abbildung 5.1: Die Addition von links (\vec{E}_L) und rechts (\vec{E}_R) circular polarisiertem Licht gleicher Frequenz, gleicher Wellenlänge und gleicher Intensität ergibt zu jedem Zeitpunkt t linear polarisiertes Licht (\vec{E}).

In einem optisch aktiven Medium erfahren die beiden Komponenten unterschiedliche Brechungsindices ($n_L \neq n_R$), was unterschiedliche Ausbreitungsgeschwindigkeiten ($\lambda_L \neq \lambda_R$) zur Folge hat. Die circulare Doppelbrechung $\Delta n = n_L - n_R$ führt somit zur Drehung der Schwingungsebene des linear polarisierten Lichtes um den Winkel α_{grad} (optische Rotation) (Gleichung 2).

$$\alpha_{grad} = \frac{180 \cdot d}{\lambda} (n_L - n_R)$$

Gleichung 2

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{grad}}{d \cdot \beta}$$

Gleichung 3

Dabei ist λ die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts im Vakuum und d die Schichtdicke des durchstrahlten optisch aktiven Mediums. Nach Definition wird die Drehung der Polarisationsebene im Uhrzeigersinn als positiv bezeichnet, wenn man die Blickrichtung entgegen der Ausbreitungsrichtung des Lichts wählt.

Die spezifische Rotation $[\alpha]_{\lambda}^T$ (Gleichung 3) wurde definiert, um den Einfluss von Schichtdicke und Konzentration auszuschalten. Zur Berechnung müssen die Werte für d in dm und die Konzentration β in g/ml eingesetzt werden.

Um die optischen Eigenschaften verschiedener Verbindungen vergleichen zu können, ist die molare optische Rotation $[\Phi]_{\lambda}^T$ (Gleichung 4) definiert als:

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \cdot M}{100}$$

Gleichung 4

Die Abhängigkeit der spezifischen Rotation $[\alpha]_{\lambda}^T$ oder der molaren optischen Rotation $[\Phi]_{\lambda}^T$ von der Wellenlänge λ bezeichnet man als optische Rotationsdispersion [Snatzke 1981, Schmidt 1994].

5.2.2 Circulardichroismus

Im Gegensatz zur ORD, bei der linear polarisiertes Licht durch die Probe gestrahlt wird, wird bei der Messung des Circulardichroismus circular polarisiertes Licht verwendet, welches mit chiralen Molekülen wechselwirkt. Wie sich graphisch und rechnerisch ableiten läßt, setzt sich jeder linear polarisierte Lichtstrahl aus zwei circular polarisierten Lichtstrahlen entgegengesetzter Helicität, aber gleicher Frequenz, gleicher Intensität und gleicher Geschwindigkeit, zusammen (Abbildung 5.1) [Snatzke 1981, Snatzke 1982].

Da ein circular polarisierter Lichtstrahl rechts- oder linkshelical und somit chiral ist, tritt eine Wechselwirkung mit chiralen Molekülen auf [Snatzke 1981]. Bei einer circulardichroitischen Absorption erfahren die links- und rechts circular polarisierten Komponenten des linear polarisierten Lichts eine unterschiedliche Verzögerung beim Durchtritt durch die Probenlösung. Des weiteren wird die eine circular polarisierte Komponente gegenüber der anderen stärker absorbiert, was zu elliptisch polarisiertem Licht führt (Abbildung 5.2).

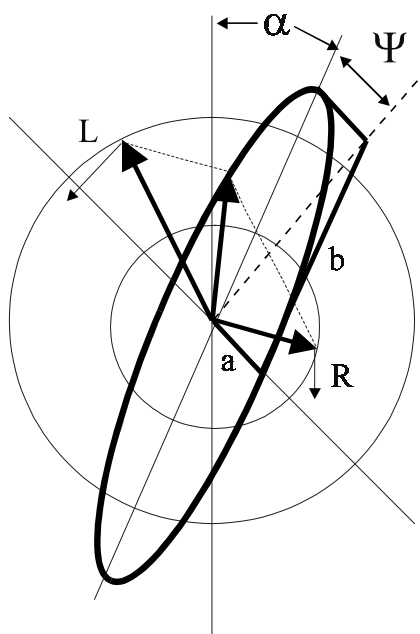


Abbildung 5.2: Elliptisch polarisiertes Licht durch Überlagerung circular polarisierten Lichtes mit unterschiedlicher Intensität der einzelnen Komponenten

Das Verhältnis der kleinen Achse a zur großen Achse b der Ellipse wird als Tangens eines Winkels Ψ definiert. Ψ nennt man die Elliptizität in mdeg (1/1000 Grad), die von CD-Spektrometern in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen werden kann.

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{a}{b} \quad \text{Gleichung 5}$$

Im Allgemeinen definiert man aber die spezifische $[\Psi]_{\lambda}^T$ (Gleichung 6) oder die molare Elliptizität $[\Theta]$ (Gleichung 7), die sich nach folgenden Formeln aus der aufgezeichneten Elliptizität Ψ_{obs} berechnen lassen.

$$[\Psi]_{\lambda}^T = \frac{\Psi_{obs}}{\beta \cdot d} \quad \text{Gleichung 6}$$

$$[\Theta] = [\Psi] \frac{M_w}{100} \quad \text{Gleichung 7}$$

Hierbei ist Ψ_{obs} die gemessene Elliptizität in Grad, β die Konzentration in g/ml bzw. g/cm³ und d die Schichtdicke in dm. Als Dimensionen ergeben sich dann für die spezifische Elliptizität [Grad cm² dag⁻¹] und für die molare Elliptizität [Grad cm² dmol⁻¹].

In der Literatur wird häufig auch der Circular dichroismus $\Delta\epsilon$ (Gleichung 8) als Funktion der Wellenlänge angegeben.

$$\Delta\epsilon = \frac{[\Theta]}{3300} \quad \text{Gleichung 8}$$

5.2.2.1 Theoretische Ableitung des Circular dichroismus

Die Darstellung der molaren optischen Rotation als Funktion der Wellenlänge liefert, solange die Substanz im untersuchten Wellenlängenbereich keine Absorption aufweist, normale ORD-Kurven, deren Verlauf mathematisch durch die *Drude*-Gleichung (Gleichung 9) beschrieben wird (A_i und λ_i sind Konstanten). Liegt im untersuchten Wellenlängenbereich hingegen eine Absorptionsbande vor, so beobachtet man eine *anomale* ORD-Kurve. Diese S-förmige Kurve wird durch ihre beiden Extrema, die als *Tal* und *Gipfel* bezeichnet werden, näher charakterisiert. Anomale ORD im Bereich einer Absorptionsbande nennt man auch *Cotton-Effekt* [Snatzke 1981, Snatzke 1982, Snatzke 1994].

$$[\Phi]_{\lambda}^T = \sum \frac{A_i}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

Gleichung 9

Von einem positiven Cotton-Effekt spricht man, falls der Gipfel bei größeren Wellenlängen als das Tal liegt. Im umgekehrten Fall spricht man von einem negativen Cotton-Effekt. Im Idealfall, d. h. bei nicht vorhandener Überlappung mit anderen Absorptionsbanden, liegt der Wendepunkt der ORD-Kurve bei der gleichen Wellenlänge wie die Absorptionsmaxima der CD- und UV/Vis-Kurve.

Die integrale circular dichroitische Absorption $\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\epsilon(\lambda)}{\lambda} d\lambda$ kann dem CD-Spektrum entnommen werden [Snatzke 1979]. Sie ist ein Maß für die Fläche unter der CD-Kurve. Diese steht in direktem Zusammenhang mit der Rotationsstärke R (Gleichung 10), die sich nach *Rosenfeld* als Skalarprodukt von $\vec{\mu}$ (elektrisches Übergangsmoment) und \vec{m} (magnetisches Übergangsmoment) darstellen läßt [Rosenfeld 1928].

$$R = \vec{\mu} \circ \vec{m} = |\mu| \cdot |m| \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m})$$

Gleichung 10

Das Quadrat des elektrischen Übergangsmoments μ ist direkt proportional zur Fläche einer Absorptionsbande im UV/Vis-Spektrum. Tritt ein Cotton-Effekt auf, so muß mit der

Elektronenanregung neben einer Ladungstranslation auch eine Ladungsrotation verbunden sein. Diese Rotation führt nach *Biot-Savart* zu einem Magnetfeld, das der stromdurchflossenen Fläche proportional ist und als magnetisches Übergangsdipolmoment \vec{m} beschrieben werden kann [Snatzke 1979]. Aus Gleichung 10 ist ersichtlich, dass ein Cotton-Effekt nur dann zu beobachten sein wird, wenn der Übergang sowohl mit einem elektrischen als auch mit einem magnetischen Übergangsmoment verknüpft ist und beide Komponenten nicht orthogonal zueinander stehen. Aus der Kenntnis der Richtungen der Übergangsmomente kann das Vorzeichen des Cotton-Effekts abgeleitet werden [Snatzke 1979].

Das Verhältnis aus Rotationsstärke R und Dipolstärke D ($= \mu^2$) dient der Charakterisierung von optisch aktiven Verbindungen durch den von *W. Kuhn* eingeführten Dissymetrie- oder g -Faktor [Kuhn 1930].

$$g = \frac{4 R}{D} \quad \text{Gleichung 11}$$

$$g = \frac{\Delta \varepsilon (\lambda)}{\varepsilon (\lambda)} \quad \text{Gleichung 12}$$

Für erlaubte Übergänge beträgt $g \approx 10^{-2}$, ist der Übergang elektrisch erlaubt und magnetisch verboten ist $g \approx 10^{-4}$ und bei elektrisch verbotenen, aber magnetisch erlaubten Übergängen ist $g \approx 5 \times 10^{-3} - 10^{-1}$.

5.2.2.2 Zusammenhang zwischen ORD und CD

Den mathematischen Zusammenhang zwischen ORD und CD liefert die *Kramers-Kronig-Beziehung* (Gleichung 13).

Sie erlaubt die Berechnung eines ORD-Wertes bei einer bestimmten Wellenlänge λ aus

dem zugehörigen CD-Spektrum.

$$[\Phi]_{\lambda}^T = 2.303 \frac{9000}{\pi^2} \int_0^{\infty} \Delta\epsilon_{\lambda'} \frac{\lambda'}{\lambda^2 - (\lambda')^2} d\lambda' \quad \text{Gleichung 13}$$

Da die wechselseitige Zuordnung von ORD- und CD-Banden nicht punktweise möglich ist, muss trotzdem das gesamte Spektrum (CD- oder ORD) aufgenommen werden.

5.2.3 Exciton-Kopplungs-Theorie

Die CD-Spektroskopie ist ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Konformation und Konfiguration vieler chiraler synthetischer und natürlicher Verbindungen. Häufig liefern ORD- und CD-Spektren nur relative Aussagen zur Struktur, so dass Spektren von Vergleichsverbindungen oder Sektorregeln zur Bestimmung der absoluten Stereochemie herangezogen werden müssen. Sind jedoch miteinander wechselwirkende Chromophore in einem Molekül vorhanden, so treten Effekte auf, anhand derer meist die räumliche Orientierung der Chromophore zueinander abgeleitet werden kann. Dabei müssen die Chromophore nicht unbedingt identisch sein und nicht notwendigerweise im selben Molekül vorliegen. Diese Effekte beschreibt die Exciton-Kopplungs-Theorie [Nakanishi 1994, Harada 1983], hinter der sich die Kuhn'sche Theorie von gekoppelten Oszillatoren [Kuhn 1930] und die Kirkwood'sche Polarisierbarkeitstheorie [Kirkwood 1937] verbirgt.

5.2.3.1 Das CD-Couplet

Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei Chromophoren i und j spaltet den angeregten Zustand in zwei unterschiedliche Energieniveaus auf (Abbildung 5.3).

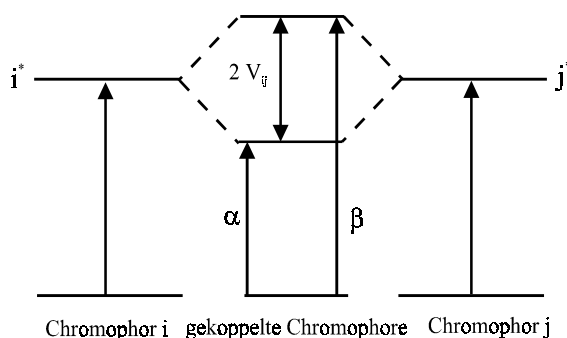


Abbildung 5.3: Durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Chromophoren i und j spaltet der angeregte Zustand in zwei unterschiedliche Energieniveaus auf. Die Energiedifferenz $2 V_{ij}$ wird Davydov-Aufspaltung genannt.

Der α -Zustand beschreibt dabei eine stabilisierende, der β -Zustand eine destabilisierende Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Energiedifferenz $2 V_{ij}$ wird als Davydov-Aufspaltung bezeichnet. Durch die Besetzung der beiden angeregten Zustände α und β treten im CD-Spektrum zwei Cotton-Effekte mit entgegengesetztem Vorzeichen auf, die um den Betrag der Davydov-Aufspaltung voneinander getrennt sind. Die Summe aus beiden CD-Effekten ergibt ein sogenanntes CD-Couplet, das durch die Extrema Gipfel und Tal charakterisiert ist. Der längerwellige wird als erster, der kürzerwellige als zweiter Cotton-Effekt bezeichnet. Von positiver Chiralität spricht man, falls der erste Cotton-Effekt positiv und der zweite negativ ist. Entsprechend liegt negative Chiralität vor, wenn der erste Cotton-Effekt negativ und der zweite positiv ist. Die Amplitude A ist als Abstand zwischen Gipfel und Tal definiert (Abbildung 5.4).

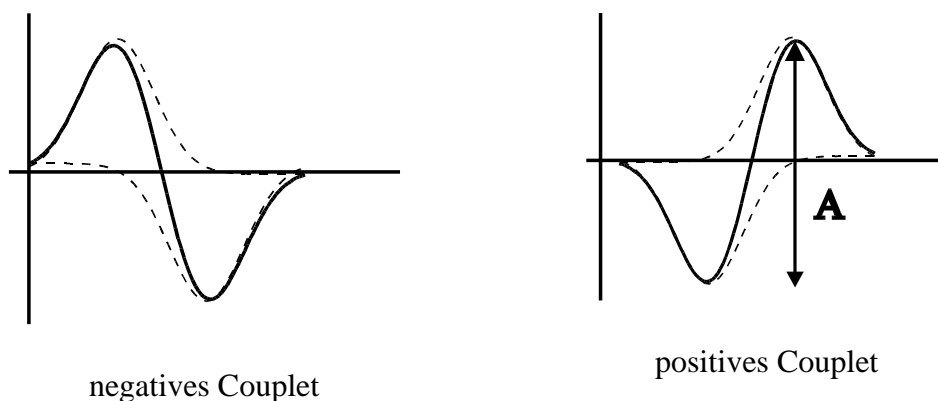


Abbildung 5.4: Negatives (links) und positives (rechts) CD-Couplet aus der Überlagerung von Cotton-Effekten unterschiedlichen Vorzeichens. Im rechten Bild ist die Amplitude A eingezeichnet.

Das Vorzeichen des CD-Couplets wird durch die Orientierung der elektrischen Übergangsmomente zueinander festgelegt. Aus der Exciton-Chiralitäts-Theorie folgt, dass im Falle einer Anordnung der Chromophore im Sinne einer rechtsgängigen Helix aus dem Exciton-Coupling der beiden Gruppen i und j ein positives CD-Couplet resultiert. Entsprechend folgt aus einer Anordnung nach einer linksgängigen Helix ein negatives CD-Couplet (Abbildung 5.5).

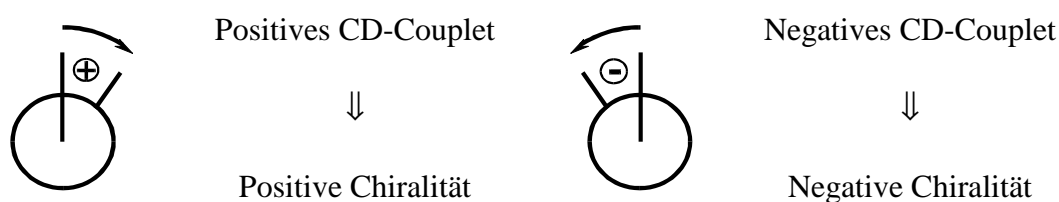


Abbildung 5.5: Positives und negatives CD-Couplet in Abhängigkeit der Anordnung der Übergangsmomente

Wie neuere Beispiele zeigen, wird die Excitonen-Kopplungs-Theorie erfolgreich zur Bestimmung der absoluten Konformation und Konfiguration von chiralen organischen Molekülen in Lösung angewendet [Matile 1996, Goto 1991, Langhals 1997, Tan 1997, Zahn 1999].

5.3 CD- und UV/Vis-Spektroskopie

Das Absorptions- und CD-Spektrum des Farbstoffes **C803** in 10 mM wässriger NaOH ist in Abbildung 5.6 gezeigt. Im Absorptionsspektrum (A) ist zusätzlich noch das Monomerspektrum des Farbstoffes **C803** in DMSO eingefügt. Das J-Absorptionsspektrum zeigt drei gegenüber dem Monomer rotverschobene Banden bei 562 nm, 583 nm und 600 nm. Die Maxima des CD-Spektrums stimmen mit den Maxima des Absorptionsspektrums relativ gut überein. Das CD-Spektrum besitzt positive Cotton-Effekte bei 599 nm ($\Delta\epsilon = + 400 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$, $g = 1.5 \times 10^{-2}$), 562 nm ($\Delta\epsilon = + 50 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$, $g = 3.7 \times 10^{-3}$) und einen negativen Cotton-Effekt bei 576 nm ($\Delta\epsilon = -330 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$, $g = 1.5 \times 10^{-2}$). Die Amplitude A^{vii} beträgt hierbei $730 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$. Das Monomer zeigt dagegen kein CD-Signal.

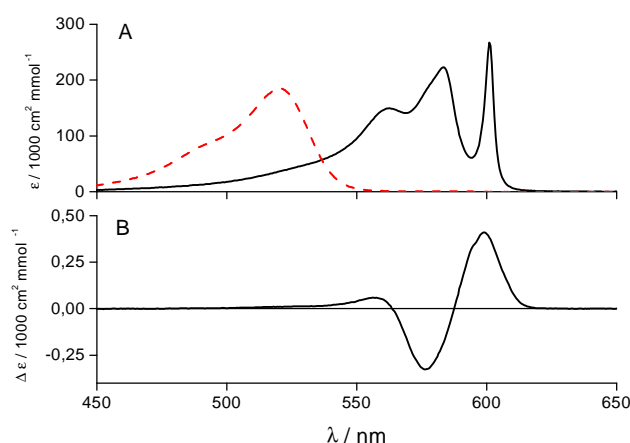


Abbildung 5.6: Absorptionsspektren (A) der Monomere (- - - -) in DMSO ($c = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$), der J-Aggregate (durchgezogene Linie) des Farbstoffes **C803** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, Wassermethode) und das CD-Spektrum (B) der J-Aggregate in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$, Wassermethode) bei Raumtemperatur.

^{vii} Es sei darauf hingewiesen, dass die Amplitude des CD-Signals von der Probenpräparation, sowie von der Bildung eines Enantiomerenüberschusses abhängig ist (siehe Kapitel 8)

Da das CD-Spektrum ein positives Couplet zeigt (erster Cotton-Effekt zeigt einen positiven Circular dichroismus $\Delta\epsilon$), wird angenommen, dass die Übergangsmomente der Chromophore in einer rechtsgängigen helikalen Struktur angeordnet sind.

5.3.1 Überprüfung der gemessenen Elliptizitäten mit Hilfe der Kerr-Apparatur

Da bei CD-Spektrometern nicht davon ausgegangen werden kann, dass das Messlicht exakt zirkular polarisiert ist [Saeva 1977], wurden im Institut für Physikalische Chemie an der Universität Kaiserslautern an einer sog. „Kerr-Apparatur“, Absolutwerte der Rotationsdispersion und des Circular dichroismus $\Delta\epsilon$ der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** gemessen.

Die Kerr-Apparatur und die Messmethode sind in [Kuball 1964, Briegleb 1965] ausführlich beschrieben. Mit dieser Apparatur kann innerhalb einer Absorptionsbande die optische Drehung, sowie die Elliptizität einer chiralen Verbindung gemessen werden. Weiterhin bietet sie den Vorteil, dass im Gegensatz zur herkömmlichen CD-Messung, absolute Werte gemessen werden. Zur Messung der Rotationsdispersion wurde eine von *Wenking* [Wenking 1958] entwickelte Methode zugrunde gelegt. Nach dem Messprinzip von *Sénarmont* [Sénarmont 1840] wurde eine Methode zur Messung des Circular dichroismus entwickelt.

Die Elliptizität wird nach der Analysatorazimutmethode nach *Senarmont* gemessen. Zur Herstellung einer $\lambda/4$ Phasendifferenz ($\pm \pi/2$) dient dabei ein Kompensator nach *Soleil-Babinet*. Durch die zusätzliche $\lambda/4$ Phasendifferenz wird aus dem elliptisch polarisierten Licht linear polarisiertes Licht, dessen Azimut mit der grossen Achse der Ellipse einen Winkel von δ einschließt. Der Tangens dieses Winkels ist dann gleich der Elliptizität ϑ . Der Meßwert der Elliptizität wird durch Nullabgleich des Lock-In-Verstärkers gewonnen.

Die Apparatur wird mit Hilfe von Testosteronpropionat in *n*-Heptan überprüft. Diese Verbindung zeigt negative Cotton-Effekte im Bereich von 22000 bis 38000 cm^{-1} .

Für die in angegebenen Wellenzahlen wurde jeweils die optische Drehung, sowie die Elliptizitäten für beide Eichstellungen des Kompensators ($\pm \pi/2$) bestimmt und mit den Werten aus dem gemessenen CD-Spektrum verglichen.

Die gemessenen Elliptizitäten Ψ stehen mit dem Circular dichroismus $\Delta\epsilon$ in folgendem Zusammenhang [Briegleb 1965]:

$$\Delta\epsilon = \frac{\Psi}{33 \cdot c \cdot d} \quad \text{Gleichung 14}$$

Ψ : Mittelwert der Elliptizität für beide Kompensatorstellungen ($\pm \pi/2$) in $^\circ$

c : Konzentration in [mol/l]

d : Schichtdicke in [cm]

Tabelle 5.1 zeigt die Gegenüberstellung der CD-spektroskopisch erhaltenen Meßwerte und der aus Elliptizitätsmessungen erhaltenen Daten. Da die Meßwerte sehr stark durch Spannungsdoppelbrechung der Küvetten beeinflusst werden können, wurde stets dieselbe Küvette verwendet und eine Lösungsmittelkorrektur der erhaltenen Messwerte durchgeführt.

Tabelle 5.1: Gegenüberstellung der CD-spektroskopisch erhaltenen Meßwerte und der aus Elliptizitätsmessungen berechneten Daten. Die Konzentration von Testosteronpropionat in *n*-Heptan betrug 2.35×10^{-2} M.

$\bar{\nu} [10^3 \text{ cm}^{-1}]$	$\Delta\epsilon_{\text{gem}}$ [cm ² mmol ⁻¹] ¹⁾	$\Psi [^\circ]$ ²⁾	$\Delta\epsilon_{\text{ber}}$ [cm ² mmol ⁻¹] ³⁾
28.37	-1.017	- 0.806	-1.039
29.54	-1.358	- 1.104	-1.424
30.77	-1.133	- 0.917	-1.182

¹⁾ Daten aus Messung am CD-Gerät nach Abzug der *n*-Heptan-Baseline

²⁾ Mittelwerte der Daten aus Messung an der Kerr-Apparatur nach Abzug der *n*-Heptan-Baseline

³⁾ Daten umgerechnet nach Gleichung 14

Nach der Überprüfung der Apparatur wurde eine Aggregatlösung von **C8O3** in der Kerr-Apparatur vermessen. Da bei J-Aggregaten, die nach der Alkoholmethode hergestellt werden, größere Elliptizitäten zu erwarten sind (siehe Kapitel 8), wurde eine Stammlösung des Farbstoffes **C8O3** in Methanol mit 10 mM NaOH verdünnt. Die Konzentration dieser Lösung betrug 1.228×10^{-5} M mit einem Alkoholgehalt von 1.3 % (v/v).

Abbildung 5.7 zeigt den Vergleich des CD-Spektrum des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM NaOH (1.3% MeOH(v/v), Alkoholmethode) und die aus der Kerr-Apparatur erhaltenen Daten (■).

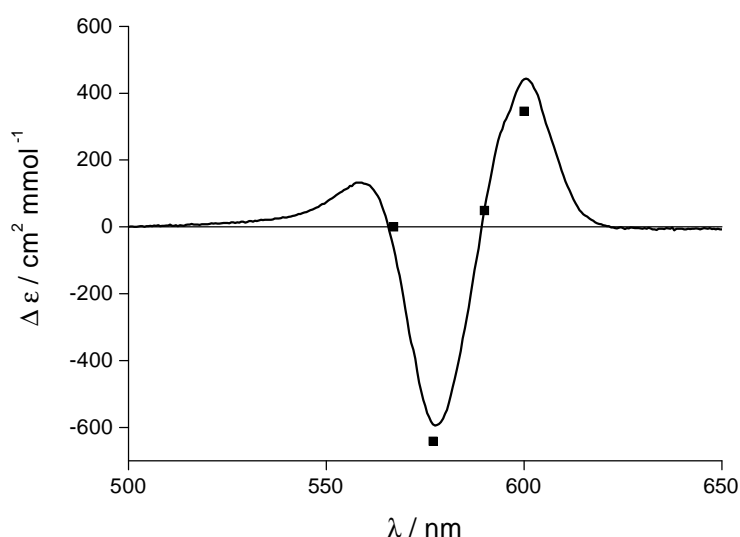


Abbildung 5.7: CD-Spektrum des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM NaOH ($c = 1.228 \times 10^{-5}$ M, (1.3% MeOH (v/v), Alkoholmethode) und die aus der Kerr-Apparatur erhaltenen Daten (■).

Wie aus Abbildung 5.7 ersichtlich, stimmen die Messwerte im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit dem gemessenen CD-Spektrum überein. Die Abweichungen der Kerr-Daten von dem gemessenen CD-Spektrum ergeben sich aus der Messungenauigkeit der Apparatur, die bei der Elliptizitätsmessung $\pm 4 \times 10^{-3}^\circ$ beträgt.

Tabelle 5.2 zeigt die Gegenüberstellung der CD-spektroskopisch erhaltenen Messwerte und der aus Elliptizitätsmessungen erhaltenen Daten. Die Amplitude A beträgt bei der CD-Messung $1033 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$ und bei der Kerr-Messung $987 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$, was einem Fehler von

4.2 % entspricht. Da sich der Farbstoff während der langen Messzeit langsam zersetzt, konnten die Elliptizitäten nur qualitativ bestätigt werden.

Tabelle 5.2: Gegenüberstellung der CD-spektroskopisch erhaltenen Meßwerte und der aus Elliptizitätsmessungen berechneten Daten. Die Konzentration betrug 1.228×10^{-5} M.

λ [nm]	$\Delta\epsilon_{gem} [\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}]$ ¹⁾	$\Psi [^\circ]$ ²⁾	$\Delta\epsilon_{ber} [\text{cm}^2 \text{mmol}^{-1}]$ ³⁾
567	0	0	0
577	-591	-0.026	-641
590	51	0.002	59
600	442	0.014	346

¹⁾ Daten aus Messung am CD-Gerät nach Abzug der NaOH-Baseline

²⁾ Mittelwerte der Daten aus Messung an der Kerr-Apparatur nach Abzug der NaOH-Baseline

³⁾ Daten umgerechnet nach Gleichung 14

5.4 Untersuchung des linearen Dichroismus (LD)

Nicht nur bei circularem Dichroismus, sondern auch bei Doppelbrechungseffekten und linearem Dichroismus detektiert das CD-Spektrometer Signale, welche aber nicht auf intrinsischer Chiralität beruhen. Unter linearem Dichroismus versteht man die Differenz der Absorption von parallel und senkrecht polarisiertem Licht ($LD = A_{||} - A_{\perp}$) [Rodger 1997].

So war beispielsweise von *Honda* und *Hada* optische Aktivität beobachtet worden, wenn Pseudoisocyanin-Lösungen während der Bildung von J-Aggregaten kräftig gerührt wurden [Honda 1976, Honda 1977]. Die Autoren führten die Beobachtung auf die enantioselektive Bildung von chiralen J-Aggregaten zurück. Wie später von *Nordén* [Nordén 1977] und *Saeva* [Saeva 1977] gezeigt wurde, handelte es sich hierbei um linearen Dichroismus an Mikrokristalliten.

Aus diesem Grund war es wichtig zu untersuchen, inwieweit der an den J-Aggregaten

von **C803** beobachtete Circular dichroismus ebenfalls durch linearen Dichroismus hervorgerufen wird^{viii}.

Um zwischen dem intrinsischen Circular dichroismus, dem LD und der Doppelbrechung zu unterscheiden, wurden in Anlehnung an die Untersuchungen von *Saeva* [Saeva 1977], orientierungsabhängige Messungen am Farbstoff **C803** durchgeführt. Um die Methode zu testen wurde zuerst der optisch aktive Pentamethinfarbstoff **2** (Abbildung 5.8) untersucht.

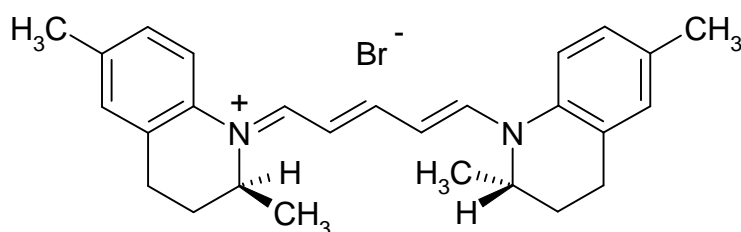


Abbildung 5.8: Strukturformel des chiralen Pentamethinfarbstoffes **2**. Der Farbstoff wurde freundlicherweise von Prof. Reichardt, Universität Marburg, zur Verfügung gestellt.

Dieser Farbstoff bildet keine J-Aggregate und besitzt zwei chirale Zentren, so dass er eine relativ hohe optische Drehung ($\alpha_{grad} = +2549^\circ$) besitzt [Reichardt 1995]. Im nächsten Schritt werden die chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C803** untersucht.

Das beobachtete CD-Signal Θ_{obs} ist hauptsächlich aus drei Termen aufgebaut.

$$\Theta_{obs} = \Theta_{CD} + \Theta_{LD} + \Theta_{Br} \quad \text{Gleichung 15}$$

Θ_{CD} ist der intrinsische Circular dichroismus, welcher durch die Chiralität von Molekülen hervorgerufen wird und vom Drehwinkel der Probe unabhängig ist.

^{viii} Wesentliche Teile dieser Untersuchungen wurden in Kooperation mit Dr. Christian Spitz, Universität Potsdam, durchgeführt.

Θ_{LD} beschreibt den linear dichroitischen Anteil, der durch ausgedehnte anisotrope Bereiche der Probe mit der Polarisierung P hervorgerufen wird. Er ist abhängig vom Winkel β zwischen der Polarisierungsebene des Spektrometers und der Achse der Probenanisotropie. Er folgt der einfachen Cosinusfunktion (Gleichung 16) [Tunis-Schneider 1970].

$$\Theta_{LD} = P \times \cos(2\beta) \quad \text{Gleichung 16}$$

Der Winkel β kann dabei durch Rotation der Probe senkrecht zur optischen Achse geändert werden. Besteht die beobachtete Elliptizität ausschliesslich aus linearem Dichroismus Θ_{LD} , zeigt die Amplitude des CD-Signals in Abhängigkeit des Rotationswinkels eine Cosinus-Funktion symmetrisch um die Grundlinie. Wichtig dabei ist anzumerken, dass bei zusätzlicher intrinsischer Chiralität Θ_{CD} , die Cosinus-Funktion parallel zur Grundlinie verschoben wird.

Der Doppelbrechungsanteil Θ_{Br} , der durch polarisationsabhängige Reflexionen an der Glasoberfläche zustandekommt und dem Fresnel'schen Brechungsgesetz gehorcht, konnte dadurch minimiert werden, dass der Film senkrecht zum Strahlengang des Spektrometers positioniert wurde. Auch die Verwendung von Uhrgläsern anstelle von planaren Glasplatten erwies sich als günstig, da der Film eine leichte Krümmung rotationssymmetrisch zur optischen Achse bekommt.

Bekanntlich sind linear dichroitische Effekte ungefähr drei Grössenordnungen höher als die intrinsische Chiralität [Kuball 1976]. Um nun die verschiedenen Beiträge zum beobachteten CD-Signal voneinander zu trennen, wurden die Aggregate des Farbstoffes **C803** in einen Polyvinylalkohol (PVA)-Film fixiert, welcher die winkelabhängige Messung im CD-Spektrometer ermöglicht.

Um die Filme zu präparieren, wurde der Farbstoff **C803** monomer in Methanol gelöst und in 10 μ l Schritten zu einer 10 mM wässrigen NaOH Lösung getropft. Die Konzentration liegt bei 1×10^{-5} M. Diese Präparationsmethode hat den Vorteil (Kapitel 8) hohe $\Delta\epsilon$ -Werte

zu erreichen. Durch Untersuchung der Lösung im optischen Mikroskop und unter gekreuzten Polarisatoren, wurde sichergestellt, dass keine Mikrokristallite, sowie flüssigkristalline Bereiche vorhanden sind. Um die Aggregate zu fixieren, wird die so hergestellte Lösung im Verhältnis 1:1 mit einer wässrigen PVA-Lösung gemischt (6 g PVA-72000 / 100 ml H₂O). Die Lösung wird auf einen runden Polypropylen-Träger aufgebracht und 2 Tage an der Luft getrocknet.

Nach der Trocknung des Films wird dieser zwischen zwei konkave Uhrgläser eingespannt und in 10°-Schritten senkrecht um die optische Achse im CD-Spektrometer gedreht, so dass insgesamt 36 CD-Spektren aufgenommen wurden.

Um die Winkelabhängigkeit des LD zu überprüfen, wurde zuerst ein PVA-Film ohne eingebetteten Farbstoff vermessen. Wird der Film exakt senkrecht zu optischen Achse positioniert und gedreht, sollten weder der Anteil Θ_{Br} , noch der Anteil Θ_{CD} zum beobachteten Circular dichroismus Θ_{obs} des reinen PVA-Films beitragen. Der verbleibende Anteil Θ_{LD} wird durch teilweise geordnete Regionen beim Trocknungsvorgang, des Filmes verursacht. Wie erwartet, zeigt der Anteil Θ_{obs} in dem Spektralbereich, wo der Film nicht absorbiert, kein CD-Signal, während die Winkelabhängigkeit der Amplitude (\cong dem Grundlinienshift) von Θ_{obs} dagegen eine $\cos(2\beta)$ -Abhängigkeit zeigt (Abbildung 5.9). Der reine PVA-Film besitzt daher einen geringen Anteil linearer Doppelbrechung.

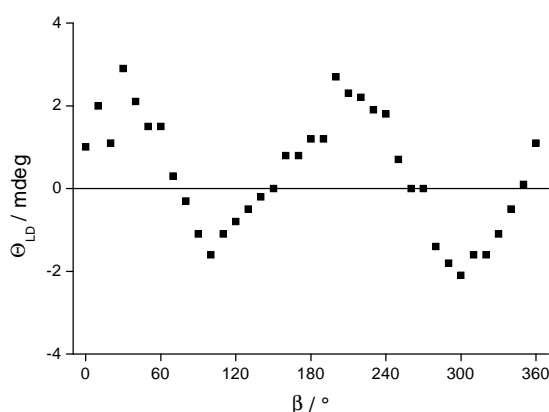


Abbildung 5.9: Winkelabhängigkeit der Amplitude des Θ_{LD} eines reinen PVA-Films bei Drehung um die optische Achse.

Um sicher zu gehen, dass eine Probe, die ausschliesslich intrinsischen Circular dichroismus zeigt, einen winkelunabhängiges Θ_{obs} besitzt, wurde der chirale Farbstoff **2** monomer in einen PVA-Film eingebettet, wobei der Farbstoff isotrop in der Polymermatrix verteilt ist. Das Absorptionsmaximum von **2** in Ethanol liegt bei $\lambda_{\text{max}} = 492 \text{ nm}$. Das im PVA-Film erhaltene CD-Spektrum (Inset in Abbildung 5.10) zeigt ein typisches negatives excitonisches CD-Couplet mit Nulldurchgang im Absorptionsmaximum. Der erste Cotton-Effekt liegt bei 500 nm ($-482 \text{ mdeg}^{\text{ix}}$), der zweite Cotton-Effekt bei 469 nm ($+459 \text{ mdeg}^{\text{ix}}$). Die Amplitude A beträgt $941 \text{ mdeg}^{\text{ix}}$.

Dieser Film wird exakt senkrecht im Strahlengang positioniert, um den Einfluss von Θ_{Br} zu minimieren, und in 10° -Schritten um die optische Achse gedreht und jeweils das CD-Spektren aufgenommen. Alle 36 gemessenen CD-Spektren besitzen dieselbe Kurvenform (Inset in Abbildung 5.10) mit annähernd gleichen Amplituden A . Der hohe Wert des CD-Signals wird durch die Chiralität der Chromophore verursacht. Die Winkelabhängigkeit der Amplitude A (●, Abbildung 5.10), bestimmt durch die Differenz des zweiten Cotton-Effekts bei 469 nm und des ersten Cotton-Effekts bei 500 nm , zeigt eine einfache Cosinus-Funktion. Da man eigentlich eine Gerade parallel zur Abszisse erwarten würde, kommen die geringen Abweichungen ($\Theta_{\text{obs}} = 900 \pm 100 \text{ mdeg}$) eventuell durch Inhomogenitäten im Film zustande. Eine weitere Ursache wäre, dass das Rotationszentrum nicht genau mit der optischen Achse zusammenfällt. Dies gilt auch für die $\cos(2\beta)$ -Funktion des linearen Dichroismus. Der spektral unspezifische Untergrund, dessen Lineardichroismus Θ_{obs} ausserhalb des Absorptionsbereiches bei 400 und 600 nm gemessen wurde, zeigt keine Winkelabhängigkeit (■, Abbildung 5.10).

^{ix} Da die Konzentration des Farbstoffes **2** im Film nicht bestimmt wurde, wird für die Amplituden der Cotton-Effekte die konzentrationsunabhängige Grösse Θ verwendet.

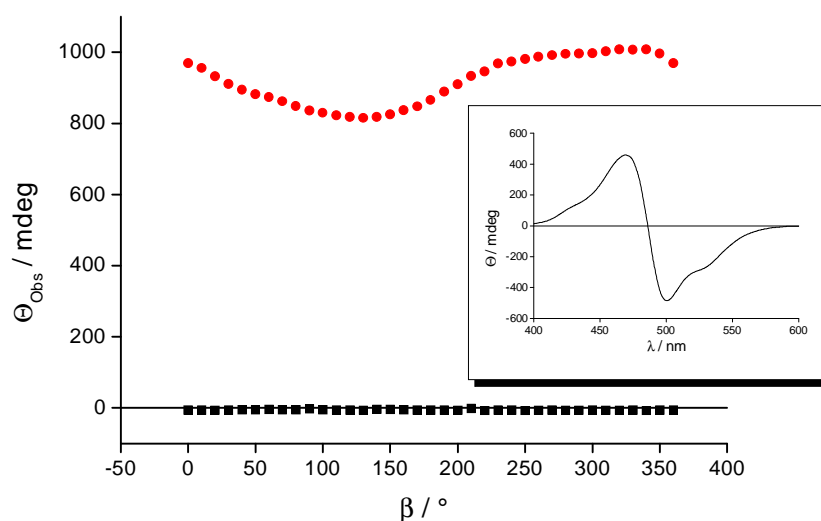


Abbildung 5.10: Winkelabhängigkeit der Amplitude (●) und des spektralen Untergrundes (■) der CD-Spektren des Farbstoffes 2 in einem PVA-Film. Im Inset ist das zugehörige CD-Spektrum von 2 im Film gezeigt.

5.4.1 Untersuchung des linearen Dichroismus an C803 J-Aggregaten in Filmen

Als nächstes wurde der PVA-Film der vermutlich chiralen J-Aggregate des achiralen Farbstoffes **C803** untersucht. Der Film wird wiederum senkrecht zum Strahlengang positioniert und in 10°-Schritten um die optische Achse des CD-Spektrometers gedreht. Die CD-Spektren bestehen aus zwei Komponenten: Komponente 1 zeigt ein typisches CD-Couplet des Farbstoffes **C803**, wie es auch in Lösung erhalten wird. Sie wird als Differenz zwischen dem Maximum bei 611 nm und dem Minimum bei 580 nm quantifiziert. Die Komponente 2 stellt einen Grundlinienshift fast parallel zur Abszisse, mit leicht steigender oder fallender Tendenz, dar (Geraden in Abbildung 5.11) und wird als Differenz der Signale bei niedrigen (500 nm) und hohen (650 nm) Wellenlängen bestimmt. Zwei Beispiele der CD-Spektren gemessen bei 20° und 110° und das aus 36 Spektren gemittelte CD-Spektrum sind in Abbildung 5.11 dargestellt.

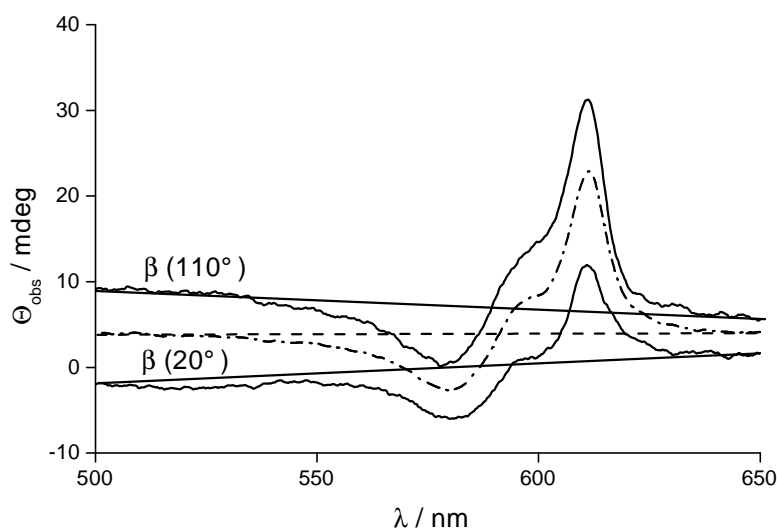


Abbildung 5.11: CD-Spektren der in PVA eingebetteten J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** bei Drehung um die optische Achse bei 20° und 110°. Das aus 36 Spektren gemittelte CD-Spektrum ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die eingezeichneten Geraden geben den Grundlinienshift an.

Im Gegensatz zur „echten“ Chiralität des Farbstoffes **2** zeigen die chiralen J-Aggregate von **C8O3** im Film einen geringeren Circular dichroismus.

In Abhängigkeit vom Rotationswinkel tragen die Komponenten mit unterschiedlichen Amplituden zur beobachteten Elliptizität bei. Die Ergebnisse dieser Auftragung sind in Abbildung 5.12 gezeigt. Beide Amplituden können durch eine $\cos(2\beta)$ -Funktion angenähert werden, wie es für einen linear dichroitischen Beitrag zum CD-Signal erwartet wird.

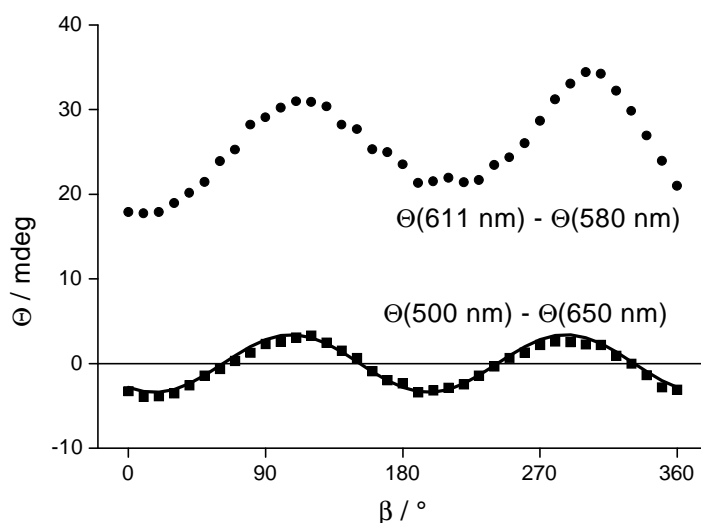


Abbildung 5.12: Winkelabhängige Amplitude der beiden Komponenten des Farbstoffes **C8O3** aus den sich die CD-Spektren zusammensetzen.

Wie man an Abbildung 5.12 erkennt ist die Cosinus-Funktion der Komponente 2 symmetrisch um 0, wogegen die Komponente 1 um ca. 25 mdeg zu positiven Elliptizitäten verschoben ist. Dies ist ein klarer Hinweis, dass neben linearem Dichroismus auch ein winkelabhängiger Teil zu Θ_{obs} beiträgt. Damit ist bewiesen, dass der Term Θ_{CD} auf die intrinsische Chiralität der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** zurückgeführt werden kann.

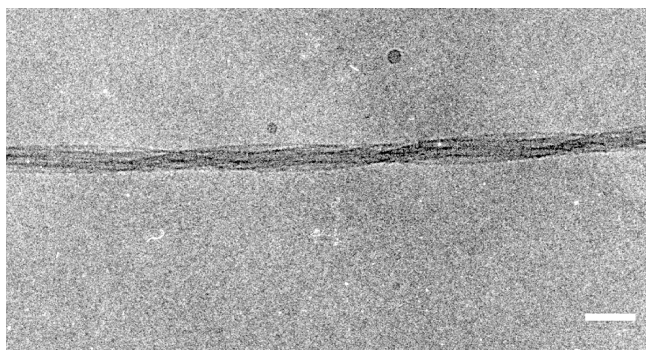
Zur Verifizierung dieser Ergebnisse wurde die Prozedur an mehreren Stellen eines Filmes wiederholt. Die dabei auftretenden Unterschiede von Θ_{CD} können auf unterschiedliche optische Dichten des Filmes zurückgeführt werden.

5.5 Die supramolekulare Struktur chiraler J-Aggregate

Während die spektroskopischen Eigenschaften von J-Aggregaten gut auf der Basis des Excitonenmodells (siehe Abschnitt 1.3) simuliert werden können [Kasha 1965, Mc Rae 1964, Davydov 1971], sind über die supramolekulare Struktur der J-Aggregate wenig Daten vorhanden. Die Aggregationszahl, geometrische Grösse und Morphologie von Aggregaten

werden bis heute sehr kontrovers diskutiert [Daltrozzi 1974, Emerson 1967, Harrison 1996, Yao 1998]. Die supramolekulare Struktur von H-Aggregaten eines Thiocarbocyaninfarbstoffes konnte mit Hilfe der Elektronenmikroskopie sichtbar gemacht werden [Emerson 1967]. Die dreidimensionale Struktur der J-Aggregate des Pseudoisocyanins (**PIC**) an einer Glimmer / Wasser Grenzschicht konnte mit Hilfe der Atomic Force Microscopy (AFM) aufgeklärt werden [Sugiyama 1999, Ono 1999, Yao 1999]. Dabei werden aus mehreren molekularen Schichten aufgebaute, blattähnliche dreidimensionale Inseln gebildet, welche 400-600 nm lang, 80-100 nm breit und 3-6 nm hoch sind. Auch die Near-Field Scanning Optical Microscopy (NSNOM) wurde in der Gruppe von *Barbara* erfolgreich zur Aufklärung der Morphologie von selbstorganisierten Fasern aus Pseudoisocyanin (**PIC**) und Poly(vinyl sulfat) (PVS) eingesetzt [Higgins 1996 a), Higgins 1996 b), Reid 1996, Higgins 1995]. In ihrem Strukturmodell schlugen sie als eine Möglichkeit vor, dass die **PIC**-Moleküle und PVS in einer Schichtstruktur des monomeren Farbstoffes und PVS-Einzelsträngen organisiert sind. Die kationischen Farbstoffmoleküle sind dabei durch elektrostatische Kräfte an die anionischen Bereiche des Polymers gebunden. Die polymergebundenen Farbstoffmoleküle organisieren sich dann durch van-der-Waals-Kräfte zu langen Fasern. Weitere Methoden zur Strukturaufklärung von J-Aggregaten des **PIC** bieten die Scanning Force Microscopy (SFM) [Wolthaus 1994] und von J-Aggregaten eines amphiphilen Merocyanins die Scanning Tunnel Microscopy (STM) [Owens 2000].

Das Cryo-TEM Bild einer Lösung des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode) ist in Abbildung 5.13 gezeigt.



*Abbildung 5.13: Cryo-TEM Aufnahme der chiralen Superhelix des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-4}$ M, Wassermethode). Der Skalenbalken entspricht 100 nm.*

Die J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** bilden eine Superhelix von mehreren μm Länge. Die Anzahl der Einzelstränge, die das verdrehte Seil aufbauen, ist innerhalb einer Superhelix konstant. Sie variiert aber bei verschiedenen Aggregaten zwischen 3 bis 7. Der Durchmesser der Helix reicht von 10 ± 1 nm für einen Einzelstrang bis zu mehreren zehn Nanometern für ein Seil. Die teilweise in den Cryo-TEM Aufnahmen auftretenden Einzelstränge, welche das Seil aufbauen, sind aus Röhren aufgebaut, wie Modelluntersuchungen an der Superhelix zeigen.^x Dabei wird die Projektion der Elektronendichte einer Modellstruktur der Superhelix simuliert.

^x Die Modelluntersuchungen wurden von Dr. Christian Burger, Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung Golm/Potsdam, durchgeführt und freundlicherweise zur Verfügung gestellt

In Abbildung 5.14 die Cryo-TEM Aufnahme einer chiralen Superhelix gezeigt (a) zusammen mit dem Bild der berechneten Elektronendichteverteilung (b), welche vom Strukturmodell (c) erhalten wurde.

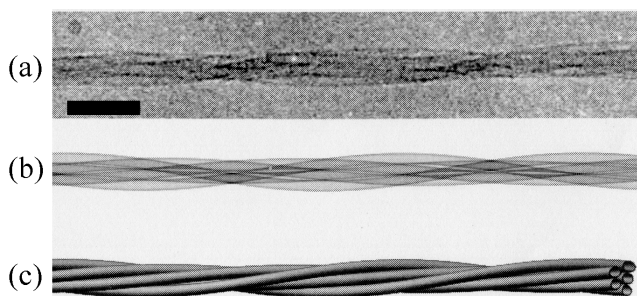


Abbildung 5.14: Cryo-TEM Aufnahme einer Superhelix (a), bestehend aus 5 Einzelsträngen. Die berechnete Elektronendichteverteilung (b) der verdrehten, röhrenförmigen Einzelstränge (c). Der Skalenbalken beträgt 100 nm.

Der einheitliche Durchmesser der Röhren schliesst einen Aufbau aus Doppelschichtbändern aus. Die Einzelstränge der Superhelix sind demnach aus Röhren aufgebaut. Vermutlich bestehen die Röhren aus Farbstoffdoppelschichten. Die Doppelschichtdicke ist nicht direkt aus den Cryo-TEM Aufnahmen ablesbar, kann aber indirekt bestimmt werden. Wie in Kapitel 6 gezeigt wird, bestehen die J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4** eindeutig aus Doppelschichten mit einer Dicke von 4 nm. Da nur die Octylketten für die Ausbildung von Doppelschichten verantwortlich sind, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch der Farbstoff **C8O3** Doppelschichten bildet, welche dann zu Röhren verkrümmt sind. Andererseits kann eine 4 nm dicke Doppelschicht nicht zu einer Röhre mit 10 nm Durchmesser verkrümmt werden. Darum scheint es interessant, dass laut Röntgenstrukturanalyse auch Doppelschichten mit geringerer Dicke von 24 – 26 Å existieren können (siehe unter 2.2.8), die leichter zu Röhren mit einem Durchmesser von 10 nm verkrümmt werden könnten.

Man kann die Ergebnisse der Röntgenstruktur natürlich nicht einfach auf die Anordnung der Chromophore in Lösung übertragen, trotzdem lassen sich daraus gewisse Randbedingungen erkennen. Wie bereits erwähnt (Kapitel 3) bestehen die Kristalle aus parallelen Schichten von gekoppelten Farbstoffchromophoren im mittleren Abstand von 12 – 13 Å, das heisst die Doppelschichten können bis auf 24 – 26 Å zusammenrücken, da die Octylsubstituenten abgeknickt und teilweise stark verknäult sind. Hydrophobe Wechselwirkungen

sind für die Ausbildung der Doppelschichten verantwortlich.

Nimmt man für die **C8O3**-Moleküle an, dass die Octylketten etwa 15 Å lang und die Höhe des Chromophors etwa 10 Å ist, war in einer früheren Arbeit von uns angenommen worden [Pawlik 1997], dass die J-Aggregate aus röhrenförmigen Mizellen mit einer Dicke von ca. 50 Å bestehen sollten. Dazu wäre der durch die Cryo-TEM Aufnahmen bestimmte Durchmesser von 10 nm zu die Bildung von Mizellen zu gross.

Da es sich bei den Cryo-TEM Aufnahmen um Durchsichtsbilder handelt, kann aus diesen nicht auf die absolute Drehrichtung der Superhelices geschlossen werden, denn links- und rechtshändige Helices geben dieselbe Elektronendichteverteilung. Um die Händigkeit der Superhelices sichtbar zu machen, wurden die Aggregate schräg mit Platin bedampft (Abbildung 5.15).

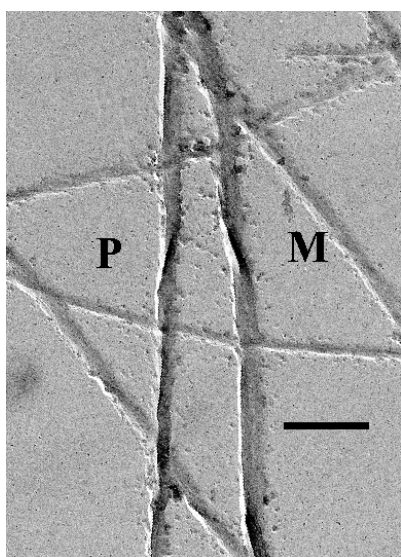


Abbildung 5.15: Schräg mit Platin bedampfte Superhelices mit Linkshändigkeit (M) und Rechtshändigkeit (P). Der Skalenbalken entspricht 400 nm.

Abbildung 5.15 zeigt die Topographie eines Enantiomerenpaares von Superhelices mit Rechts- (P) und Linkshändigkeit (M)^{xi}. Die Untersuchung einer Vielzahl von Cryo-TEM

^{xi} „Je nachdem, ob die identifizierte Helix links- oder rechtsschraubig ist, wird sie mit „minus“ bezeichnet und mit M versehen bzw. mit „plus“ bezeichnet und mit dem Symbol P versehen.“ [Cahn 1966]

Bildern der Superhelices aus einem Ansatz ergab, dass ein geringer, aber signifikanter Enantiomerenüberschuss von M- zu P-Helices besteht. Das steht im Widerspruch zu den in Lösung auftretenden positiven CD-Couplets (siehe Kapitel 8), wonach eine Rechtshändigkeit der Helices zu erwarten wäre. Es ist daher anzunehmen, dass die Helizität der Einzelstränge entgegengesetzt zu der der verdrehten Seile ist. Dies ähnelt den Ergebnissen von *Nolte et al.* [Engelkamp 1999], nach denen ein aus Phthalocyanin-Ringen aufgebauter rechtshändiger Einzelstrang zu einer linkshändigen Superspirale aggregiert. Auch das bereits erwähnte Collagen bildet aus linkshändigen Helices Spiralen mit entgegengesetztem Drehsinn [Eyre 1980].

Im Gegensatz zu den nach der Wassermethode hergestellten **C803** J-Aggregaten mit drei Absorptionsbanden konnten bisher von den nach der Alkoholmethode hergestellten 2-bandigen J-Aggregaten keine supramolekulare Strukturen in den Cryo-TEM Aufnahmen sichtbar gemacht werden. Da andererseits die gemessenen CD-Spektren in den PVA-Filmen eindeutig den Nachweis einer intrinsischen Chiralität erbracht haben, ist anzunehmen, dass bei der Alkoholmethode wesentlich kleinere chirale Partikel entstehen, die möglicherweise die in [Pawlik 1997] vermutete Mizellstruktur besitzen.

5.5.1 Diskussion

Die bisher bekannten mesoskopischen Strukturen sind im Wesentlichen auf Wasserstoffbrückenbindungen und auf relativ schwache π - π -Wechselwirkungen [Whitten 1998] zurückzuführen. Da die Bindungsenthalpien (siehe Abschnitt 1.4) von J-Aggregaten wesentlich grösser sind als alle anderen bisher bekannten zwischenmolekularen Wechselwirkungen, ist anzunehmen, dass der Aufbau der Einzelstränge der J-Aggregat-Superhelices hauptsächlich durch die starken Dispersionswechselwirkungen zustande kommt und zum Aufbau von organischen Nanopartikeln gezielt angewendet werden kann. In einer jüngeren Arbeit [Chen 1996] wird über die Kopplung von amphiphilen Quadratsäurechromophoren unter Bildung von H-Aggregaten berichtet, was jedoch nicht weiter diskutiert wird.

Zusätzlich kommen zu den Dispersionskräften noch hydrophobe Wechselwirkungen [Tanford 1980, Blokzijl 1993, Fuhrhop 1993] hinzu. Wenn die hydrophoben Kräfte klein

sind, werden wie im Falle von **C2S4 (TDBC)** 1.9 nm dicke monomolekulare Schichten der Chromophore, welche in einer Backsteinstruktur angeordnet sind, gebildet [von Berlepsch 2000 a)]. Die längeren Octylketten des Farbstoffes **C8O3** bewirken dagegen, dass sich der Farbstoff in Doppelschichten zusammenlagert.

Für die Bildung der Superhelix, also der Wechselwirkung der Einzelstränge untereinander, könnte man zwischenmolekulare Wasserstoffbrücken annehmen, ähnlich wie sie im Kristallgitter zwischen den Molekülen A und A' ausgebildet werden und dort den Zusammenhalt der ziegelwandähnlichen Chromophorschichten stärken. Geht man davon aus, dass die Röhren aus Doppelschichten von Farbstoffchromophoren aufgrund der Dispersionswechselwirkung der Chromophore untereinander und der hydrophoben Wechselwirkung der Octylketten aufgebaut sind, müssen sich auf der Oberfläche der Röhren freie Carboxylatgruppen befinden (Abbildung 5.16).

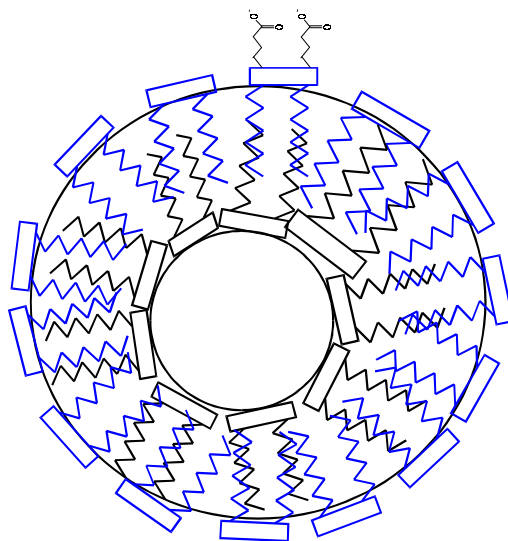


Abbildung 5.16: Schematischer Schnitt durch einen Einzelstrang der **C8O3**-Superhelix, der aus Doppelschichten von Farbstoffchromophoren aufgebaut ist. An der Oberfläche befinden sich Carboxylatgruppen, wovon aber nur ein Paar dargestellt ist.

Diese könnten dann den Zusammenhalt mehrerer Einzelstränge bewirken. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass der Farbstoff in Lösung formal in anionisch-betainischer Form vorliegt, so dass keine protonischen Carboxylgruppen vorhanden sind, wie beispielsweise bei der Bildung von mizellaren Faserbündeln aus *N*-Dodecyl-kaliumtartrat-amiden gefunden

wurde [Fuhrhop 1990] (Abbildung 5.17).

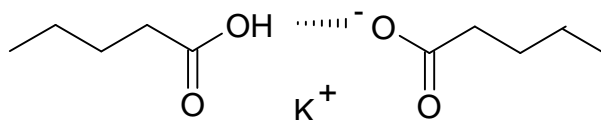


Abbildung 5.17: Wasserstoffbrücke zwischen einer Carboxyl- und einer Carboxylatgruppe.

Da die Anwesenheit von Wasser für die Bildung der Superhelices unerlässlich ist, könnte es aber möglich sein, dass Wassermoleküle als Wasserstoffbrücken-donatoren fungieren (Abbildung 5.18) und damit als Bindeglied zwischen den Einzelsträngen dienen. So werden beispielweise Stränge von chiralen Amphiphilen mit Amideinheiten durch Wasserstoffbrücken, bei denen Wasser als Brücke dient, miteinander verknüpft [Sommerdijk 1998].

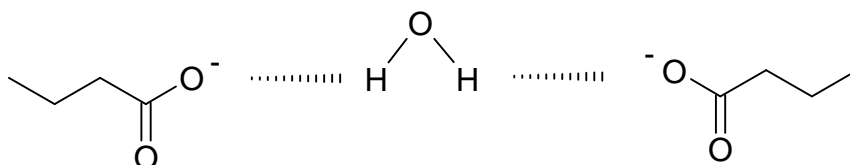


Abbildung 5.18: Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Carboxylatgruppen mit Wasser als Wasserstoffbrücken-donor.

Offensichtlich sind das Zusammenspiel dieser Kräfte und eine delikate Balance zwischen ihnen sind für den Aufbau der chiralen Superhelix verantwortlich.

5.6 Zusammenfassung

Der achirale Farbstoff **C8O3** bildet in wässriger Lösung spontan chirale J-Aggregate [De Rossi 1996]. Die Elliptizitätswerte aus dem CD-Spektrum wurden mit Hilfe der Kerr-Apparatur überprüft. Die gefundenen Elliptizitätswerte sind extrem hoch, wie der Vergleich in Tabelle 5.3 zeigt.

Tabelle 5.3: Vergleich der Elliptizitätswerte ausgewählter Verbindungen.

Verbindung	$\Delta\epsilon$ [cm ² mmol ⁻¹]	Literatur
Glycopyranosid-derivat	+ 60	Nakanishi 1994
Cu-Gluconamidderivat	+4000	Fuhrhop 1994
Chirale Perylenfarbstoffe	+300	Langhals 1997
Helikale Phthalocyanine	+ 15	Engelkamp 1999
Helicene	+274	Kiupel 1998
Chirale C803 J-Aggregate	bis +8000	diese Arbeit

Aus der Exciton-Kopplungs-Theorie folgt, dass beim Auftreten eines positiven CD-Couplets die Übergangsmomente der Chromophore in einer rechtsgängigen Helix angeordnet sein müssen.

Durch winkelabhängige Messungen der J-Aggregate des Farbstoffes **C803** in einem Polymerfilm wurde bewiesen, dass es sich bei den auftretenden Chiralitätseffekten um intrinsische Chiralität, verbunden mit einem geringen Anteil von Lineardichroismus handelt.

Die supramolekulare Struktur der chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C803** konnte mit Hilfe der Cryo-TEM Technik sichtbar gemacht werden. Die Aggregate bilden eine chirale Superhelix, wobei mehrere röhrenförmige Einzelstränge zu einem Seil verdreht sind. Da aus diesen Aufnahmen die Händigkeit nicht ablesbar ist, wurden die Superhelices mit Platin bedampft. Dabei wurden mehr links- als rechtshändige Superhelices gefunden, was im Widerspruch zu den CD-Experimenten in Lösung steht, so dass angenommen wird, dass die Einzelstränge den entgegengesetzten Drehsinn wie die Superhelix besitzen.

Die starken Dispersionskräfte bewirken zusammen mit hydrophoben Effekten den Aufbau der Einzelstränge. Wie wir annehmen, wird die Bildung der Superhelix wahrscheinlich durch Wasserstoffbrücken zwischen den Einzelsträngen hervorgerufen.

5.7 Literatur

- Blokzijl 1993: W. Blokzijl und J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1610
- Briegleb 1965: G. Briegleb, H.-G. Kuball, *Z. Phys. Chem. N. F.* **1965**, 45, 339
- Cahn 1966: R. S. Cahn, Sir. C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, 8, 413
- Chen 1996: H. Chen, M. S. Farahat, K.-Y. Law, und D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2584
- Cornelissen 1998: J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk und R. J. M. Nolte, *Science* **1998**, 280, 1427
- Daltrozzo 1974: E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, und F. Haimerl, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18 (4), 441
- Davydov 1971: A. S. Davydov, *Theory of molecular excitons*, New York, Plenum Press, **1971**
- De Rossi 1996: U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers und H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 827
- Emerson 1967: E. S. Emerson, M. A. Conlin, A. E. Rosenoff, K. S. Norland, H. Rodriguez, D. Chin und G. R. Bird, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71 (8), 2396
- Engelkamp 1998: H. Engelkamp, C. F. van Nostrum, S. J. Picken und R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1998**, 979
- Engelkamp 1999: H. Engelkamp, S. Middelbeek, und R.J.M. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785
- Eyre 1980: D. R. Eyre, *Science* **1980**, 207, 1315
- Ezuhara 1999: T. Ezuhara, K. Endo und Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3279
- Fuhrhop 1990: J.-H. Fuhrhop, C. Demoulin, J. Rosenberg, und C. Böttcher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2827
- Fuhrhop 1993: J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565
- Fuhrhop 1994: J.-H. Fuhrhop und J. Köning, *Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach*, Cambridge, The Royal Society of Chemistry, **1994**
- Franklin 1955: R. E. Franklin, *Nature* **1955**, 175, 379
- Goto 1991: T. Goto, T. Kondo, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 17
- Green 1999: M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger, und J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3328
- Harada 1983: N. Harada und K. Nakanishi, *Circular Dichroic Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Stereochemistry*, Oxford, Oxford University Press, **1983**

- Harrison 1996: W. J. Harrison, D. L. Mateer und G. J. T. Tiddy, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (6), 2310
- Higgins 1996 a): D. A. Higgins, J. Kerimo, D. A. Vanden Bout, P. F. Barbara, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4049
- Higgins 1996 b): D. A. Higgins, P. J. Reid, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1174
- Higgins 1995: D. A. Higgins, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3
- Honda 1977: C. Honda und H. Hada, *Phot. Sci. Eng.* **1977**, *21* (2), 91
- Honda 1976: C. Honda und H. Hada, *Tetr. Lett.* **1976**, *3*, 177
- Jung 1996: K. Jung, V. Abetz und R. Stadler, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1076
- Kasha 1965: M. Kasha, H. R. Rawls und M. Ashraf El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.* **1965**, *11*, 371
- Kawamoto 1996: T. Kawamoto, B. S. Hammes, B. Haggerty, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold und A.S. Borovik, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 285
- Kirkwood 1937: J. G. Kirkwood, *J. Chem. Soc.* **1937**, *5*, 479
- Kiupel 1998: B. Kiupel, C. Niederalt, M. Nieger, S. Grimme und F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1998**, *110* (21), 3206
- Koe 1999: J. R. Koe, M. Fujiki, und H. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9734
- Kuball 1964: H.-G. Kuball, *Dissertation*, Würzburg, **1964**
- Kuball 1976: H.-G. Kuball, T. Karstens, A. Schönhofer, *Chem. Phys.* **1976**, *12*, 1
- Kuhn 1930: W. Kuhn, *Trans. Faraday Soc.* **1930**, *46*, 293
- Langhals 1997: H. Langhals und J. Gold, *Liebigs Ann.* **1997**, 1151
- Langeveld-Voss 1998: B. M. W. Langeveld-Voss, D. Beljonne, Z. Shuai, R. A. J. Janssen, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer und J.-L. Brédas, *Adv. Mater.* **1998**, *10* (16), 1343
- Mamula 1998: O. Mamula, A. von Zelewsky und G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 302
- Mamula 1999: O. Mamula, A. von Zelewsky, T. Bark und G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1999**, *111*(19), 3129
- Matile 1996: S. Matile, N. Berova, K. Nakanishi, J. Fleischhauer, and R. W. Woody, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5198
- McRae 1958: E. G. McRae und M. Kasha, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721
- Nakanishi 1994: K. Nakanishi, N. Berova, in *Circular Dichroism - Principles and Applications*, K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (Ed.), Weinheim, VCH-Verlagsgesellschaft, **1994**

- Nakashima 1985: N. Nakashima, S. Asakuma, und T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 509
- Nordén 1977: B. Nordén, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81* (2), 151
- Oda 1998: R. Oda, I. Huc und S. J. Candau, *Angew. Chem.* **1998**, *110* (9), 2835
- Oda 1999: R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S.J. Candau und F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, *399*, 566
- Ono 1999: S. S. Ono, H. Yao, O. Matsuoka, R. Kawabata, N. Kitamura, S. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6909
- Owens 2000: R. W. Owens, D. A. Smith, *Langmuir* **2000**, *16*, 562
- Pawlik 1997: A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Daehne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5646
- Piguet 1997: C. Piguet, G. Bernardinelli, und G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2005
- Provent 1997: C. Provent, S. Hewage, G. Brand, G. Bernardinelli, L. J. Charbonniere und A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1346
- Reichardt 1995: C. Reichardt, K. Harms, M. Kinzel, G. Schäfer, J. Stein und S. Wocadlo, *Liebigs Ann.* **1995**, 317
- Reid 1996: P. J. Reid, D. A. Higgins, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3892
- Rosenfeld 1928: V. L. Rosenfeld, *Z. Phys.* **1928**, *52*, 161
- Rodger 1997: A. Rodger and B. Nordén, *Circular Dichroism & Linear Dichroism*, Oxford, Oxford University Press, **1997**
- Rowan 1998: A. E. Rowan und R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110* (1/2), 65
- Saeva 1977: F. D. Saeva, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4848
- Schmidt 1994: W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, Weinheim, VCH-Verlagsgesellschaft, **1994**
- Seifert 1999: J. L. Seifert, R. E. Connor, S. A. Kushon, M. Wang und B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2987
- Sekine 1997: T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi, und H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (8), 1307
- Sénarmont 1840: H. de Sénarmont, *Ann. Chim. Phys.* **1840**, *78* (2), 345
- Smith 1999: J. O. Smith, D. A. Olson und B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2686
- Snatzke 1979: G. Snatzke, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 380
- Snatzke 1981: G. Snatzke, *Chem. unserer Zeit* **1981**, *3*, 78

- Snatzke 1982: G. Snatzke, *Chem. unserer Zeit* **1982**, 5, 160
- Snatzke 1994: G. Snatzke, in *Circular Dichroism - Principles and Applications*, K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (Ed.), Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, **1994**
- Sommerdijk 1998: N. A. J. M. Sommerdijk, P. J. J. A. Buynsters, H. Akdemir, D. G. Geurts, A. M. A. Pistorius, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4 (1), 127
- Spitz 1999: C. Spitz, *Exzitonische Anregungen in zylindrischen J-Aggregaten von organischen Farbstoffen*, Dissertation am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin, **1999**, www.diss.fu-berlin/1999/15
- Sugiyama 1999: S. Sugiyama, H. Yao, O. Matsuoka, R. Kawabata, N. Kitamura, S. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1999**, 37
- Tan 1997: Q. Tan, J. Lou, B. Borhan, E. Karnaukhova, N. Berova und K. Nakanishi, *Angew. Chem.* **1997**, 109 (19), 2190
- Tanford 1980: C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2. Auflage, New York, J. Wiley & Sons, **1980**
- Tunis-Schneider 1970: M. J. B. Tunis-Schneider und M. F. Maestre, *J. Mol. Biol.* **1970**, 52, 521
- van Esch 1997: J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. De Schryver, und B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3 (8), 1238
- von Berlepsch 2000 a): H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Ouart, C. Burger, S. Dähne, S. Kirstein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, im Druck
- Watson 1953: J. D. Watson, F. H. C. Crick, *Nature* **1953**, 171, 737
- Wenking 1958: H. Wenking, *Z. Instrumentenkunde* **1958**, 66, 1
- Whitten 1998: D. G. Whitten, L. Chen, H. C. Geiger, J. Perlstein, X. Song, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 10098
- Yager 1992: P. Yager, J. Chappell, D. D. Archibald, in *Biomembrane Structure & Function - the State of Art*, B. P. Gaber und K.R.K. Easwaran (Ed.), Schenectady, New York, Adenine Press, **1992**
- Yang 1999: W. Yang, X. Chai, L. Chi, X. Liu, Y. Cao, R. Lu, Y. Jiang, X. Tang, H. Fuchs und T. Li, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (4), 1144
- Yao 1998: H. Yao, H. Ikeda, und N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7691
- Yao 1999: H. Yao, S. Sugiyama, R. Kawabata, H. Ikeda, O. Matsuoka, S. Yamamoto, N. Kitamura, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 4452
- Zahn 1999: S. Zahn, J. W. Canary, *Org. Lett.* **1999**, 1 (6), 861

6 Die achiralen J-Aggregate des Farbstoffes C8O4

6.1 CD- und UV/Vis-Spektroskopie

Das Absorptionsspektrum der J-Aggregate (b) des Farbstoffes **C8O4** in 1mM wässriger NaOH und das zugehörige Monomerspektrum in DMSO (a) ist in Abbildung 6.1 gezeigt.

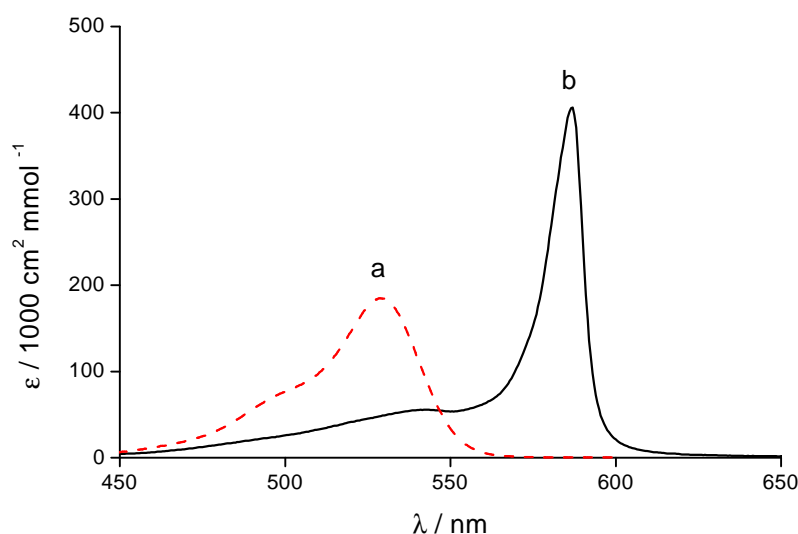


Abbildung 6.1: Absorptionsspektrum der J-Aggregate (b) ($c = 6.6 \times 10^{-6} \text{ M}$) in 1 mM wässriger NaOH und des Monomers (a) ($c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, Wassermethode) in DMSO des Farbstoffes **C8O4** bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zum Farbstoff **C8O3** besitzt **C8O4** nur eine einzige, zum Monomer rotverschobene Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 586 \text{ nm}$ zusammen mit einer Absorptionsschulter bei 540 nm. Nach Pawlik *et al.* [Pawlik 1997] zeigen die J-Aggregate mit nur einer J-Bande keine optische Aktivität. Trotzdem wurde das gelegentliche Auftreten von CD-Banden beobachtet [von Berlepsch 2000 a)]. Derartige Proben in 1mM wässriger NaOH (Abbildung 6.2) zeigen ein negatives CD-Couplet mit Nulldurchgang im Absorptionsmaximum, einem negativen Cotton-Effekt bei 592 nm ($\Delta\epsilon = -222 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$) und einem positiven Cotton-Effekt bei 584 nm ($\Delta\epsilon = +222 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$). Die Amplitude A beträgt nur $444 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$. Das Monomer zeigt wiederum kein CD-Signal. Teilweise wurden auch CD-Spektren detektiert, die dem Absorptionsspektrum ähnlich sind.

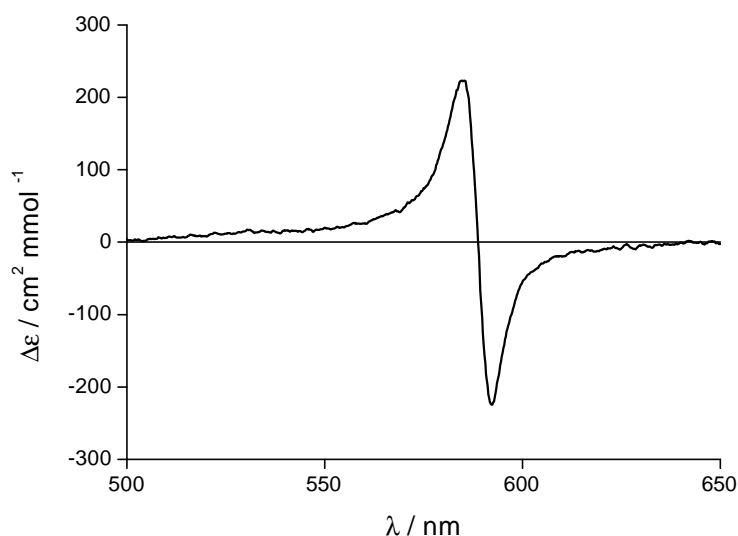


Abbildung 6.2: CD-Spektrum der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4** in 1mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-4}$ M, Wassermethode) bei Raumtemperatur.

Um zu klären, inwieweit das CD-Signal auf das Vorliegen von linearem Dichroismus zurückzuführen ist, wurde eine optisch aktive Lösung des Farbstoffes **C8O4** in 1mM wässriger NaOH in eine 1 cm Küvette gefüllt. Daraufhin wurden CD-Spektren durch alle vier Fensterflächen aufgenommen, indem die Küvette um 90° gedreht wurde. Falls es sich um eine intrinsische Chiralität handelt, müsste stets das gleiche Vorzeichen des CD-Couplets auftreten. Die Messungen ergaben jedoch zweimal ein positives und zweimal ein negatives Couplet, die sich zudem noch in ihrer Amplitude unterscheiden (Abbildung 6.3).

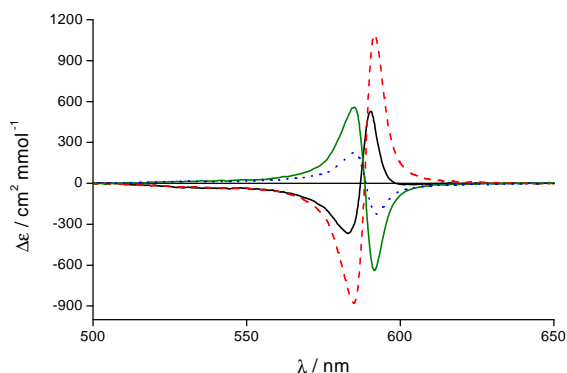


Abbildung 6.3: CD-Spektren von **C8O4** in 1mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M) gemessen durch die vier Fenster einer Küvette bei Drehung um 90° .

Weiterhin zeigten polarisationsmikroskopische Untersuchungen, dass die J-Aggregatlösung des Farbstoffes **C8O4** stark depolarisierend wirkt und weit ausgedehnte, anisotrope Bereiche zeigt, welche sich mit Hilfe einer Pipettenspitze umorientieren lassen. Es ist daher davon auszugehen, dass das CD-Signal durch Strömungsdoppelbrechung bzw. linearen Dichroismus hervorgerufen wird. Der endgültige Beweis, dass die auftretenden CD-Signale durch linearen Dichroismus verursacht werden, konnte durch Messung der Winkelabhängigkeit von in Polymerfilm eingebetteten Aggregaten des Farbstoffes **C8O4** erbracht werden.

6.2 Untersuchung des linearen Dichroismus an C8O4 J-Aggregaten in Filmen

Wie bereits in Abschnitt 5.4.1 an den J-Aggregaten des Farbstoffes **C8O3** gezeigt wurde, lässt sich der lineare Dichroismus von der intrinsischen Chiralität durch orientierungsabhängige Messungen der in Polymerfilm fixierten Aggregate trennen. Dabei werden die J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4** in einen Polyvinylalkohol (PVA)-Film eingebettet und fixiert. Um die Filme herzustellen, wird eine Stammlösung des Farbstoffes **C8O4** in 1 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M) im Verhältnis 1:1 mit einer wässrigen PVA-Lösung gemischt (6g PVA-72000 / 100 ml H₂O). Die Lösung wird auf einen Polypropylenträger aufgebracht und an der Luft getrocknet. Der getrocknete Film wird zwischen zwei Uhrgläsern fixiert und in 10°-Schritten senkrecht um die optische Achse des CD-Spektrometers gedreht. Abbildung 6.4 zeigt das Absorptions (a)- und CD-Spektrum (b), der in den PVA-Film fixierten J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4**. Das CD- und Absorptionsspektrum der Aggregate im Film ähnelt denen in Lösung, wobei der Nulldurchgang des CD-Couplets im Absorptionsmaximum liegt.

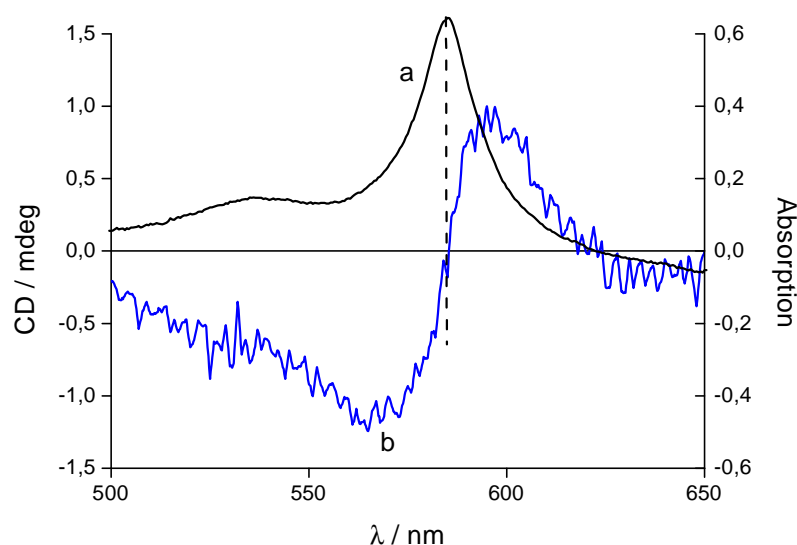


Abbildung 6.4: Absorptionsspektrum (a) und CD-Spektrum (b) der in PVA-Film eingebetteten J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4**. Die gestrichelte Linie zeigt, dass der Nulldurchgang des CD-Couplets mit dem Absorptionsmaximum zusammenfällt. Da die Konzentration des Farbstoffes im Film nicht genau bestimmt wurde, sind nur relative Einheiten angegeben.

Für die Messung der Winkelabhängigkeit $\cos(2\beta)$ wird der Film exakt senkrecht im Strahlengang positioniert und in 10° -Schritten um die optische Achse gedreht. Die aufgenommenen CD-Spektren werden in zwei Komponenten zerlegt: das Couplet (●), als Differenz zwischen positivem Cotton-Effekt (595 nm) und negativem Cotton-Effekt (566 nm), und dem unspezifischen spektralen Untergrund (■) ($\Theta(500 \text{ nm}) - \Theta(650 \text{ nm})$). In Abbildung 6.5 ist die Auftragung der beiden Komponenten gegen den Rotationswinkel β gezeigt.

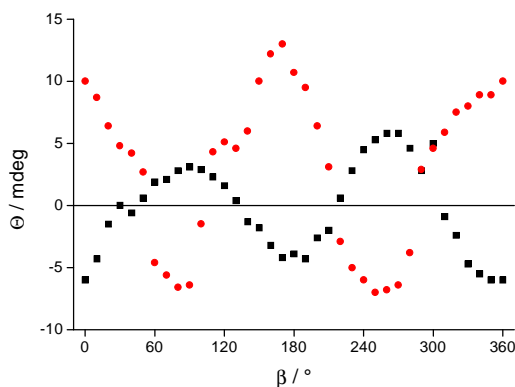


Abbildung 6.5: Winkelabhängigkeit der Amplitude des CD-Couplets (●) und des spektralen Untergrundes (■) des Farbstoffes **C8O4** in einem PVA-Film.

Im Gegensatz zum Farbstoff **C803** zeigt die Winkelabhängigkeit beider Komponenten eine $\cos(2\beta)$ -Funktion symmetrisch um 0. Bei allen untersuchten Stellen des Filmes konnte keine Verschiebung parallel zur Grundlinie, wie es für eine intrinsische Chiralität zu erwarten ist, gefunden werden. Daher wird das gelegentlich auftretende CD-Signal der J-Aggregate des Farbstoffes **C804** ausschliesslich von linearem Dichroismus Θ_{LD} verursacht.

Die achirale supramolekulare Struktur der J-Aggregate des Farbstoffes **C804** konnte auch mit Hilfe von Cryo-TEM Aufnahmen nachgewiesen werden, wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden soll.

6.3 Die supramolekulare Struktur der achiralen J-Aggregate des Farbstoffes C804

Im Gegensatz zu den J-Aggregaten des Farbstoffes **C803**, welche in wässriger Lösung eine „chirale“ Superhelix bilden, zeigt der Farbstoff **C804** gestreifte stapelartige Aggregate von mehreren μm Länge, die im Mittel aus 5-10 Doppelschichtbändern aufgebaut sind (Abbildung 6.6) [von Berlepsch 2000 a)].

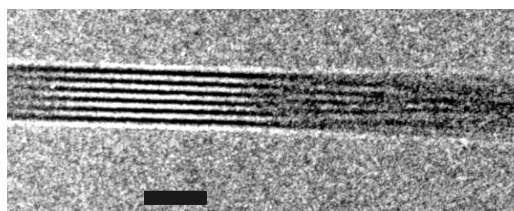


Abbildung 6.6: Cryo-TEM Aufnahme der achiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C804** in 1 mM NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$). Die Aggregate sind aus 6 Doppelschichtbändern aufgebaut. Der Skalenbalken entspricht 26 nm.

Aus der Regelmässigkeit der Streifen lässt sich schliessen, dass die Aggregate aus vertikal orientierten Einzelbändern aufgebaut sind. Der Abstand zwischen den Bändern, welcher auch der Dicke der Einzelbänder entspricht, beträgt etwa 4 bis 4.5 nm. Dieser Wert ist typisch für eine Anordnung von Farbstoffmolekülen in Doppelschichten, wobei die Chromophore wahrscheinlich schichtartig in der Ebene orientiert sind. Der Zusammenhalt der Einzelbänder wird wahrscheinlich, ähnlich wie bei der **C803**-Superhelix (vgl. Abb. 5.16),

durch Wasser als Wasserstoffbrückendonator vermittelt.

6.4 Zusammenfassung

Die J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4** zeigen im Absorptionsspektrum nur eine einzige, zum Monomer rotverschobene J-Bande und sind daher achiral [Pawlik 1997]. Die gelegentlich auftretenden CD-Signale konnten durch winkelabhängige Messungen an in Polymerfilm eingebetteten Aggregaten auf linearen Dichroismus zurückgeführt werden. Auch die supramolekulare Struktur der Aggregate von **C8O4** ist, im Gegensatz zu den Superhelices des Farbstoffes **C8O3**, achiral. Es entstehen lange stapelartige Aggregate, welche aus mehreren Einzelbändern aufgebaut sind. Diese Einzelbänder bestehen offensichtlich aus Farbstoffdoppelschichten, die sich aufgrund des hydrophoben Effektes der langen Alkylketten bilden.

6.5 Literatur

Pawlik 1997: A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi und S. Daehne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 5646

von Berlepsch 2000 a): H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Ouart, C. Burger, S. Dähne, S. Kirstein, *J. Phys. Chem. B* **2000**, im Druck

7 Einfluss von Tensiden auf die supramolekulare Struktur von J-Aggregaten

7.1 Einleitung

Dem Aufbau von Nanostrukturen, wie z.B. Röhren, Vesikeln, Bändern und Ringen, wird viel Interesse entgegengebracht. Diese Nanostrukturen können beispielsweise für den Einsatz in der molekularen Elektronik, Informationsspeicherung, Umwandlung der Lichtenergie oder der Katalyse verwendet werden. Die Zahl der Publikationen zu diesem Thema ist in den letzten Jahren sprunghaft angestiegen. Im Weiteren soll daher nur auf einige, für die vorliegende Problematik relevante Arbeiten eingegangen werden. Nanoröhren sind beispielsweise aus Calix[4]arenen durch Zusatz von Pyridin *N*-oxid und Lanthan in Wasser [Orr 1999], Block-Copolymeren in Methanol [Stewart 2000] oder in Filmen [Tew 1999], aus Lipiden in wässrigen Lösungen [Giulieri 1996, Fuhrhop 1993, Schnur 1994, Spector 1996, Spector 1998, Spector 1999, Kulkarni 1999], aus Peptiden in wässrigen Lösungen [Ghadiri 1995, Hartgerink 1998, König 1997], aus Metallkomplexen von Multipyridinderivaten in organischen Lösungsmitteln [Baxter 1999], aus perfluoralkylierten Amphiphilen in wässriger Lösung [Giulieri 1994], aus achiralen Alkylammoniumbromiden in Wasser [Singh 1988] und Galactosylceramiden in Phosphatpuffer [Kulkarni 1995] aufgebaut. Anorganische Nanoröhren werden von Kohlenstoff [Iijima 1991, Ajayan 1999], Wolframdisulfid [Remskar 1998] und aus gemischt-valenten Komplexen und anionischen Amphiphilen [Kimizuka 2000] gebildet. Auch die Entstehung von Nanostäben und Vesikeln durch unterschiedliche Präparationsmethoden eines C₆₀ – Derivats konnte nachgewiesen werden [Cassell 1999].

Die Selbstorganisation von Calixarenen mit langen Alkylketten [Tanaka 1999] und die Aggregation von Azofarbstoffen mit kationischen Amphiphilen [Buwalda 1999] führt zu Vesikeln, die Verknüpfung von Bausteinen auf Biphenylbasis [Boomgaarden 1999], die Selbstorganisation von konjugierten Polymeren [Samori 1999], und von kationischen Amphiphilen mit chiralen Gegenionen [Oda 1999], zu Bändern. Auch exotische Nanostrukturen wie Ringe [Ohara 1997, Schenning 1996, Hofkens 1997, Latterini 1999] und pilzförmige supramolekulare Strukturen [Stupp 1997] sind bekannt.

Untersuchungen über den Einfluss von Tensiden auf das Aggregationsverhalten von

amphiphilen Farbstoffen wurden gelegentlich durchgeführt, z. B. an Azofarbstoffen [Buwalda 1999], Cyaninfarbstoffen [De Rossi 1996] und an Porphyrinderivaten [Maiti 1998]. Für die Bestimmung der „kritischen Mizellkonzentration“ (CMC) wird die durch Tenside induzierte Deaggregation von J-Aggregaten eingesetzt [Corrin 1947, De Rossi 1995].

Da die untersuchten Farbstoffe amphiphilen Charakter aufweisen, wird im folgenden Kapitel auf die Wechselwirkung von anionischen, kationischen, neutralen und betainischen Tensiden mit den J-Aggregaten der Farbstoffe **C8O3** und **C8O4** eingegangen. Die detaillierten strukturellen Untersuchungen wurden mit Hilfe der UV/Vis-, CD-Spektroskopie, sowie mit Cryo-TEM durchgeführt.

7.2 Anionische Tenside

7.2.1 UV/Vis- und CD-Spektroskopie

Um den Einfluss von Tensiden auf die J-Aggregate des amphiphilen Farbstoffes **C8O3** zu untersuchen, wurden zuerst anionische Natrium Alkylsulfate verwendet (Abbildung 7.1).

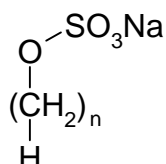


Abbildung 7.1: Strukturformel der Natrium Alkylsulfate.

Spektrale Veränderungen treten auf, wenn eine J-Aggregatlösung des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH mit Natrium-dodecylsulfat (SDS, $n = 12$ in Abbildung 7.1) im gleichen Molverhältnis R versetzt wird (Abbildung 7.2).

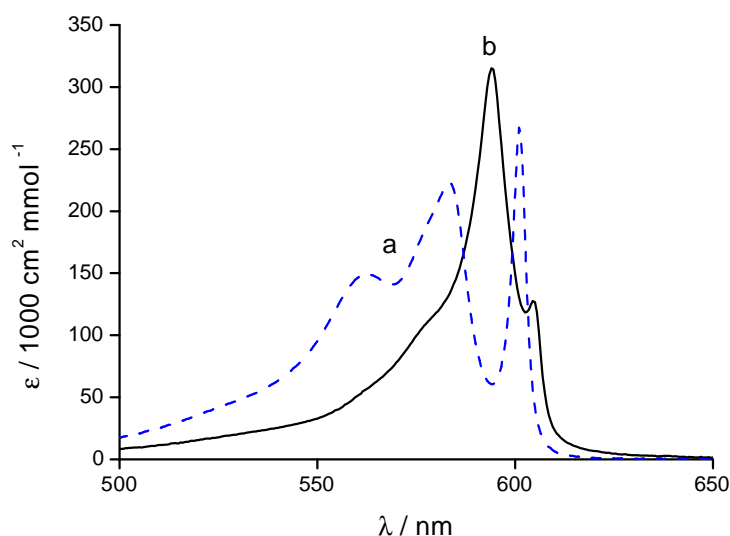


Abbildung 7.2: Absorptionsspektren der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH vor (a) und nach (b) der Zugabe des Tensides SDS ($R = 1$; $c_{\text{SDS}} = c_{\text{C8O3}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) bei Raumtemperatur.

Um eine Solubilisierung des Farbstoffes in den Mizellen zu verhindern, wurde bei den Versuchen die Konzentration an SDS unterhalb CMC gehalten, welche bei $8.1 \times 10^{-3} \text{ M}$ (25° C) [Evans 1994] liegt.

Die Farbe der Lösung ändert sich von lila nach leuchtendrosa. Dies ist ein erster Hinweis auf die Veränderung des Absorptionsverhaltens der Tensid-Farbstoff-Komplexe. Aus dem Davydov-aufgespaltenem Absorptionsspektrum der J-Aggregate von **C8O3** entsteht ein Absorptionsspektrum mit annähernd nur einer J-Bande, die bei 595 nm absorbiert. Die Umwandlung geschieht zuerst nicht vollständig, da die langwellige J-Bande von **C8O3** noch im Absorptionsspektrum detektiert werden kann. Die als kleiner Peak erkennbare langwellige Absorptionsbande wird um 5 nm nach Rot verschoben, sowie ihre Intensität und ihre Halbwertsbreite verringert^{xii}. Die Halbwertsbreite nimmt dabei von 120 cm^{-1} auf 110 cm^{-1} ab, was auf eine höhere Ordnung der Chromophore im Aggregat schliessen lässt. Nach mehreren Wochen

^{xii} nach Kurvenentfaltung mit dem Softwareprogramm PeakSolve (Version 1.05, Galactic Industries Corporation, 1991-1996)

ist die Umwandlung vollständig. Die J-Bande bei 603 nm ist verschwunden, wobei nur noch die Tensid-Aggregatbande bei 595,5 nm zu detektieren ist, wie der Vergleich der Absorptionsspektren der **C803**-Aggregate (a), der SDS/Aggregatkomplexe nach 3 Tagen (b) und nach mehreren Wochen (c) in Abbildung 7.3 zeigt.

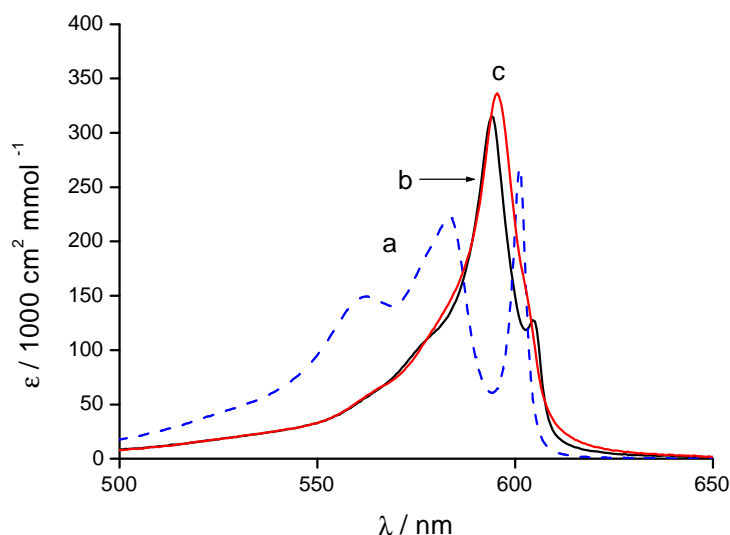


Abbildung 7.3: Absorptionsspektren der J-Aggregate des Farbstoffes **C803** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, Wassermethode) vor (a) und nach (b: 3 Tage, c: mehrere Wochen) der Zugabe von SDS ($R = 1$) bei Raumtemperatur.

Um den Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Absorptionsverhalten der J-Aggregate des Farbstoffes **C803** zu überprüfen, wurde eine homologe Reihe der in Wasser gelösten anionischen Natrium Alkylsulfat-tenside, $\text{C}_n\text{SO}_4\text{Na}$, mit geraden Alkylkettenlängen ($n = 8 - 16$, Abbildung 7.1) zur Aggregatlösung zugegeben (Abbildung 7.4). Die Farbstoffkonzentration betrug dabei $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, wobei das jeweilige Tensid in equimolaren Mengen zugegeben wurde ($R = 1$). Die Tensidkonzentration liegt dabei, wie bereits erwähnt, unter der CMC.

Wie Abbildung 7.4 zeigt, ist die bei Zugabe von anionischen Tensiden neu entstehende Absorptionsbande bei 595 nm nahezu unabhängig von der Alkylkettenlänge, wenn $n \geq 10$ ist. Lediglich für $n = 8$ werden unterschiedliche Bandenintensitätsverhältnisse gefunden. Da der Farbstoff **C803** in wässriger NaOH aufgrund der Deprotonierung der Carboxylgruppen als

Anion vorliegt, dürften Wasserstoffbrücken zwischen den Carboxylgruppen als Ursache für das unterschiedliche spektrale Verhalten nicht in Frage kommen. Die bevorzugte Wirksamkeit der anionischen Tenside mit Kettenlängen grösser als $n = 8$ deuten auf hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Alkylgruppen der Tenside und den Octylgruppen von **C8O3** hin.

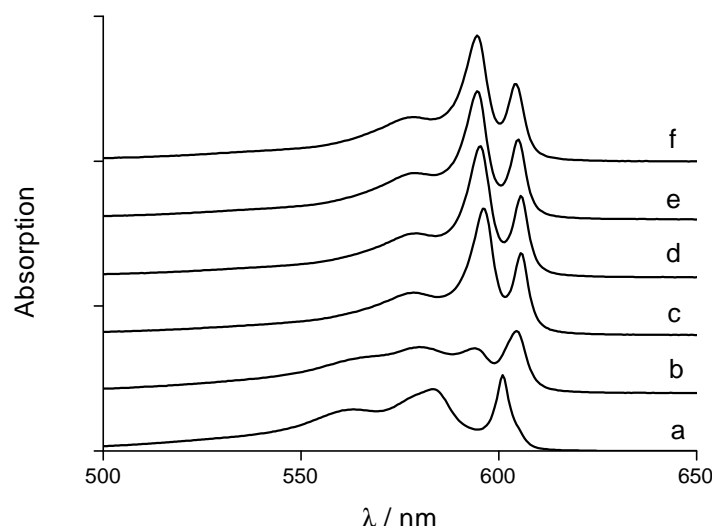


Abbildung 7.4: Einfluss der Alkylkettenlänge n (b : $n = 8$, c : $n = 10$, d : $n = 12$, e : $n = 14$, f : $n = 16$) der zugesetzten Natrium-alkylsulfate C_nSO_4Na auf das Absorptionsspektrum der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** (a) in 10 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur. Die Farbstoff- und Tensidkonzentration beträgt $2.8 \times 10^{-5} M$ ($R = 1$). Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die Absorptionsspektren parallel zur x-Achse verschoben.

Exakt die gleiche Kettenlängenabhängigkeit wurde bereits bei der Adsorption von Natrium-alkylsulfaten an neutrale Doppelschichten gefunden [Schomäcker 1994].

Die CD-Spektroskopie zeigt, dass beim Zusatz von SDS zu einer chiralen J-Aggregatlösung die Intensität des CD-Signals stark verringert wird (Abbildung 7.5). Die durch den Tensidzusatz neu entstandene Absorptionsbande bei 595 nm ist im CD-Spektrum nicht zu detektieren, was auf das Vorliegen von achiralen Strukturen hindeutet. Insoweit das typische CD-Couplet der chiralen J-Aggregate, unmittelbar nach Zugabe des Tensides noch vorhanden ist, dürfte es auf die noch teilweise vorliegenden chiralen J-Aggregate von **C8O3** zurückzuführen sein. Nach mehreren Wochen ist kein CD-Signal mehr vorhanden (c in Abbildung 7.5).

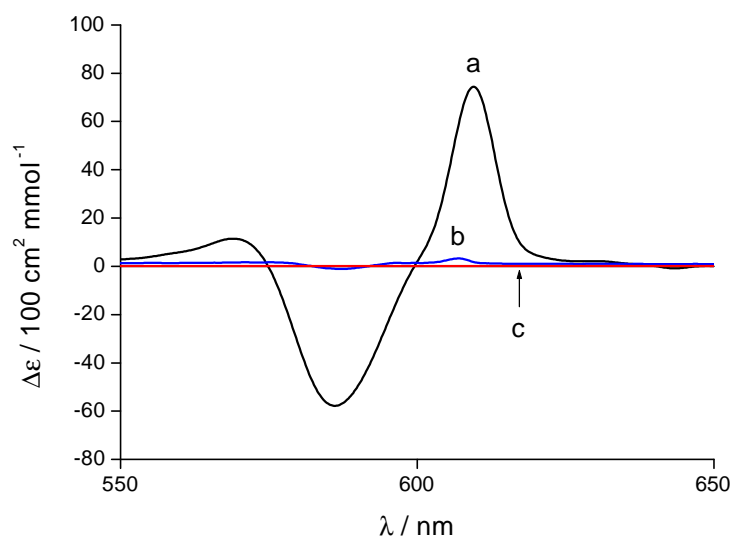


Abbildung 7.5: CD-Spektrum der chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C803** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode) vor (a) und nach (b: 3 Tage, c: 2 Monate) dem Zusatz von SDS in Wasser in equimolaren Mengen ($R = 1$) bei Raumtemperatur.

Bemerkenswert ist, dass beim Zusatz von anionischen Tensiden, wie den Na-Alkylsulfaten ($n = 8 - 16$) zu den achiralen J-Aggregaten des Farbstoffes **C804** keine Änderungen im Absorptionsspektrum festgestellt werden konnten (Abbildung 7.6).

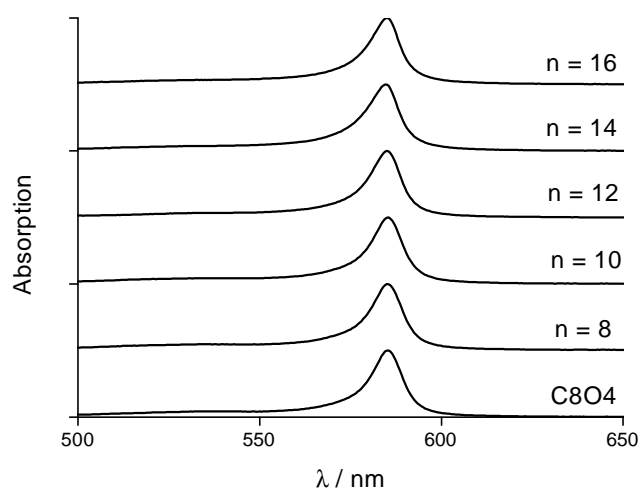


Abbildung 7.6: Einfluss der Alkylkettenlänge n der equimolar zugesetzten Natrium Alkylsulfate C_nSO_4Na auf das Absorptionsspektrum der J-Aggregate des Farbstoffes **C804** in 1 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur. Die Farbstoff- und Tensidkonzentration beträgt 2.8×10^{-5} M ($R = 1$). Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die Absorptionsspektren parallel zur x-Achse nach oben verschoben.

Die spektrale Lage des Absorptionsmaximums, die Halbwertsbreite und der maximale molare Extinktionskoeffizient der J-Aggregate von **C804** bleiben konstant. Aufgrund der Absorptionsspektroskopie lässt sich schliessen, dass zwischen den J-Aggregaten des Farbstoffes **C804** keine so starken Wechselwirkungen bestehen. Die superhelikale Struktur des Farbstoffes **C803** reagiert dagegen viel empfindlicher auf den Zusatz von Tensiden. Da sich die Halbwertsbreite der J-Bande der **C804**-Aggregate durch Zusatz von SDS nicht ändert, kann man ausschliessen, dass SDS in die Doppelschichtbänder insertiert [De Rossi 1996].

7.2.1.1 Mischaggregate des Farbstoffes C803 und C804

Da sowohl der Farbstoff **C803** als auch **C804** amphiphilen Charakter besitzen und sich lediglich in der Kettenlänge der Carboxyalkylgruppen unterscheiden, wurde untersucht, inwieweit das Mischen der beiden Aggregatformen Änderungen im Absorptionsspektrum hervorruft. Dazu wurden die J-Aggregate beider Farbstoffe zunächst nach der Wassermethode hergestellt und die Lösungen anschliessend in definierten Mischungsverhältnissen (100% \equiv **C803** bis 0% \equiv **C804**) gemischt (Abbildung 7.7).

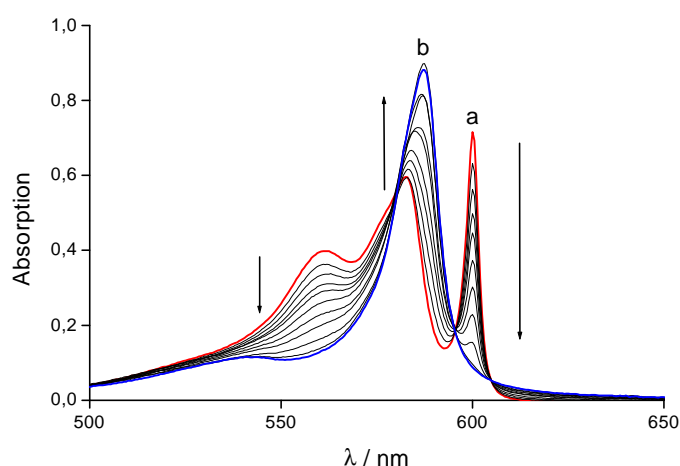


Abbildung 7.7: Titration des Farbstoffes mit **C803** ($c = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, 10 mM NaOH, Wassermethode) mit dem Farbstoff **C804** ($c = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$, 1 mM NaOH, Wassermethode) bei Raumtemperatur.

a: 100% **C803** = 0% **C804**

b: 100% **C804** = 0% **C803**

Wie Abbildung 7.7 zeigt, entstehen bei der Titration beider Aggregate keine Mischaggregate. Vielmehr liegen beide Formen in Lösung nebeneinander vor. Das Titrationsspektrum zeigt drei isosbestische Punkte bei 580 nm, 595 nm und 605 nm. Die Kurve (a) zeigt das Absorptionsspektrum des reinen Farbstoffes **C803** mit J-Banden bei 562 nm, 583 nm und 600 nm. Durch Zugabe des Farbstoffes **C804** nehmen die J-Banden bei 562 nm und 600 nm von **C803** stetig ab (angedeutet durch den Pfeil). Die Bande bei 583 nm nimmt während der Titration zu und verschiebt sich längerwellig bis sie in die Aggregatbande des reinen Farbstoffes **C804** (b) bei 587 nm übergeht.

In einem zweiten Experiment wurden beide Farbstoffe in Methanol als Monomer gelöst, diese Lösungen in bestimmten Verhältnissen gemischt und die J-Aggregation durch Zugabe von 10 mM wässriger NaOH induziert. Wie bei den bereits aggregierten Lösungen gelang es auch hier nicht, definierte Mischaggregate zu erzeugen.

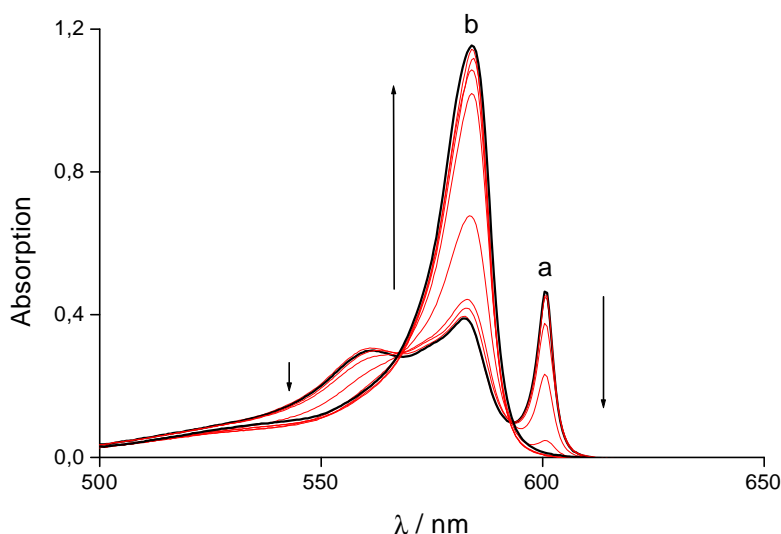


Abbildung 7.8: Absorptionsspektren der Titration der Aggregate von **C803** und **C804** durch Mischen der methanolischen Stammlösungen und Aggregatinduktion durch 10 mM wässrige NaOH bei Raumtemperatur. Die Konzentration der reinen Aggregate von **C803** (a) und **C804** (b) beträgt $2,8 \times 10^{-5}$ M (2% MeOH (v/v), Alkoholmethode).

Abbildung 7.8 zeigt, ähnlich wie Abbildung 7.7, isosbestische Punkte bei 568 nm, 593 nm, sowie mit ansteigendem Gehalt der **C804**-Aggregate einen Rückgang der Absorptionsbanden

bei 562 nm und 600 nm und einen Anstieg der **C804** J-Bande, die hier bei 584 nm liegt. Im Gegensatz zu der Titration bereits aggregierter Lösungen ist eine geringe Mischaggregatbildung zu erkennen. Die J-Bande der **C804**-Aggregate ist im Gegensatz zum reinen Aggregatspektrum um 3 nm blauverschoben und liegt somit in der Nähe der **C803** J-Bande bei 583 nm. Auch die Verschiebung der J-Bande bei 583 nm der **C803**-Aggregate in die J-Bande der **C804**-Aggregate bei 587 nm fehlt, wogegen eine einzige Bande bei 584 nm zu sehen ist.

7.2.2 Supramolekulare Struktur der achiralen SDS / C803 J-Aggregate

Mit Hilfe der Cryo-TEM konnte die supramolekulare Struktur der achiralen J-Aggregate aufgeklärt werden. Durch Zugabe von SDS in Wasser zu einer Lösung der chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C803** in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode) wird die chirale Superhelix in achirale Nanoröhren (Abbildung 7.9) umgewandelt.

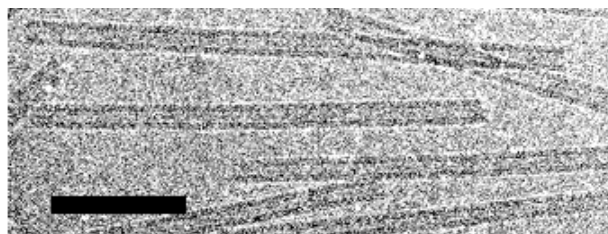


Abbildung 7.9: Cryo-TEM Aufnahme einer 2×10^{-4} M **C803**-Lösung (10 mM wässrige NaOH), welche equimolare Mengen SDS enthält ($R = 1$). Die Aufnahme wurde 1 Tag nach der Mischung aufgenommen. Der Skalenbalken entspricht 60 nm.

Es entstehen einwandige Nanoröhren mit einheitlichem Durchmesser von 15.0 ± 1 nm und einer Wandstärke von 4.3 ± 0.2 nm. Diese hohlen Nanoröhren sind zwischen 300 und 600 nm lang und zeigen keine chirale Verdrillung. In geringem Maße hängt der Durchmesser der Nanoröhren von der Präparation ab, wobei die Wandstärke immer gleich, und typisch für die Anordnung der Chromophore in Doppelschichten, ist. Die stark ausgeprägte Gleichförmigkeit lässt auf eine hoch geordnete molekulare Organisation schließen.

Zusätzlich zu den einwandigen Nanoröhren werden im Laufe der Zeit dicke, mehrwandige, papierrollenähnliche Röhren gefunden. Sie sind ca. 1 μ m lang und sind wiederum aus Chromophor-Doppelschichten (4.2 ± 0.2 nm) aufgebaut. Der Durchmesser der Abbildung 7.10 in

gezeigten Röhre beträgt 70 nm. Die feinen Linien im Abstand von 2.1 nm deuten darauf hin, dass die Röhren aus gewickelten Doppelschichten bestehen. Zwischen den polaren Bereichen der angrenzenden Doppelschichten befindet sich vermutlich eine dünne Hydratationsschicht.

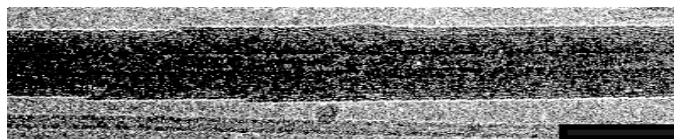


Abbildung 7.10: Cryo-TEM Aufnahme von dicken, papierrollen-ähnlichen, mehrwandigen SDS / **C8O3**-Aggregaten. Die Konzentration beträgt 2×10^{-4} M in 10 mM wässriger NaOH. Der Skalenbalken entspricht 60 nm.

Anzumerken ist, dass es sich bei den dünnen und dicken Röhren nicht um röhrenförmige Vesikel handelt, da beide Strukturen ein offenes Ende besitzen. Um den Mechanismus der Umwandlung der chiralen Superhelix in achirale Nanoröhren aufzuklären, wurden Cryo-TEM Aufnahmen in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Dazu wurde eine ethanolische Monomerlösung des Farbstoffes **C8O3** zu einer wässrigen SDS Lösung (10 mM NaOH, $c_{\text{C8O3}} = 2 \times 10^{-4}$ M, $R = 1$, Alkoholgehalt 2% (v/v)) getropft. Nach 15 Minuten zeigen die Cryo-TEM Aufnahmen die bekannte „chirale“ Superhelix, wie sie auch in Abwesenheit von SDS gefunden wird. Nach einem Tag werden die Nanoröhren und zigarrenförmigen Röhren detektiert, wie sie in Abbildung 7.9 und Abbildung 7.10 gezeigt sind. Nach 30 Tagen sind nur noch mehrwandige, dicke Röhren zu sehen. Auf diese Art können auch die spektroskopischen Befunde erklärt werden, die anfangs ein aufgespaltenes Absorptionsspektrum der chiralen J-Aggregate zeigen, was aber mit der Zeit geringer wird und nach 30 Tagen verschwindet.

Weiterhin sei darauf hingewiesen, dass die Probenpräparation keinen Einfluss auf die Morphologie der Nanoröhren hat. Sie entstehen stets bei Vorhandensein von SDS unabhängig davon, ob sie nach der Alkohol- oder Wassermethode erzeugt werden oder ob SDS vor oder nach der Bildung der chiralen Superhelix zugegeben wird. Daraus lässt sich schliessen, dass die Nanoröhren einerseits aus den röhrenförmigen Einzelsträngen der Superhelix, andererseits auch durch direkten Einbau von SDS-Molekülen, gebildet werden. Möglicherweise kommt es auch zur Auflösung der Superhelix und Neubildung der Nanoröhren. Wie Kleinwinkelneutronen-Streuexperimente (SANS) an deuteriertem SDS gezeigt haben [von Berlepsch 2000 b)], ist

das SDS in die Aggregatstruktur eingebaut. Dabei wird die chirale Superhelix entwunden und durch den Einbau von SDS „aufgebläht“, was mit einer Erhöhung des Durchmessers der Einzelstränge von 10 nm auf einen Durchmesser der achiralen Nanoröhren auf 15 nm einhergeht. Die detaillierte molekulare Packung der Chromophore und Tensidmoleküle in den Nanoröhren konnte allerdings bisher nicht aufgeklärt werden.

7.3 Kationische Tenside

7.3.1 UV/Vis- und CD-Spektroskopie

Um die Einflüsse von kationischen Tensiden auf die superhelikalen J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode) zu untersuchen, wurde eine homologe Reihe von Trimethylalkylammonium-bromid (C_nNMe_3Br , $n = 8 - 16$, gerade Alkylketten) Tensiden verwendet (Abbildung 7.11). Um eine Solubilisierung des Farbstoffes in den Mizellen zu verhindern, wurde bei den Versuchen die Konzentration der Tenside unterhalb der CMC gehalten.

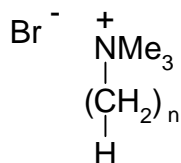


Abbildung 7.11: Strukturformel der kationischen Trimethylalkylammonium-bromid Tenside ($n = 8 - 16$).

Die Zugabe von TTAB (**T**etradecyl**t**rimethylammonium-**b**romid, $n = 14$) ändert die Farbe der Lösung von lila nach rot, was ein Hinweis auf das unterschiedliche Absorptionsverhalten der Tensid-Aggregatkomplexe ist. Wie schon bei der Zugabe der anionischen Tenside, bleibt auch diese Lösung über Wochen stabil. Durch Zugabe von TTAB entsteht aus dem aufgespaltenen J-Aggregatspektrum von **C8O3** (a) sofort das in Abbildung 7.12 gezeigte Absorptionsspektrum (b). Die breite Absorption zwischen 450 nm und 590 nm, mit einem Absorptionsmaximum bei 558 nm und einer Schulter bei 502 nm, ähnelt einer rotverschobenen Monomerabsorptionsbande. Dennoch könnte es sich um J-Aggregate handeln, was im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte. Möglicherweise wird durch den Zusatz von TTAB die

zwischenmolekulare Kopplung der Farbstoffmoleküle und/oder der Ordnungszustand der J-Aggregate verringert.

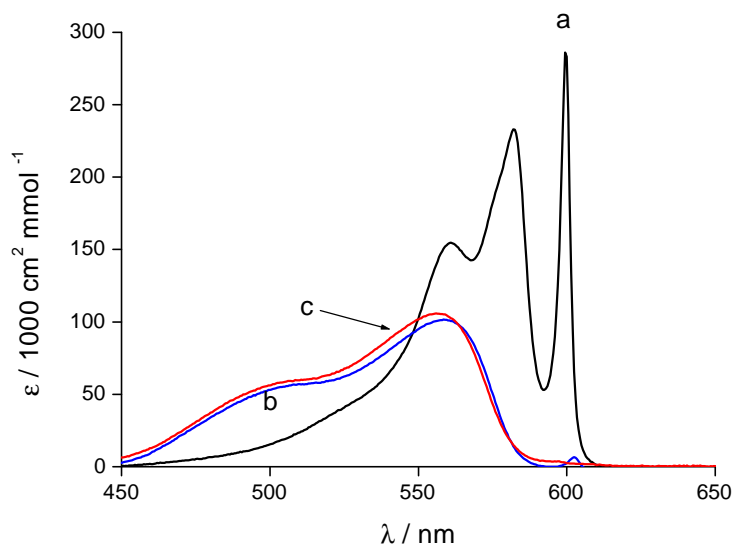


Abbildung 7.12: Absorptionsspektren der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH vor (a), und nach (b) der Zugabe des Tensides TTAB ($R = 1$; $c_{TTAB} = c_{C8O3} = 2.8 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode) bei Raumtemperatur. Nach mehreren Wochen ist die Bande bei 603 nm vollständig verschwunden (c).

Die Bande bei 603 nm gehört zu den ursprünglichen **C8O3** J-Aggregaten, verschwindet aber nach mehreren Wochen vollständig (Abbildung 7.12, c).

Um den Einfluss der Alkylkettenlänge auf das Absorptionsverhalten der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** zu überprüfen, wurden die Tenside zu einer nach der Wassermethode hergestellten 2.8×10^{-5} M Farbstofflösung in equimolaren Mengen zugegeben ($R = 1$).

Anders als bei der Zugabe von anionischen Tensiden, entstehen in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des zugesetzten Tensides unterschiedliche Absorptionsspektren (Abbildung 7.13). Die C_8NMe_3Br - und $C_{10}NMe_3Br$ -Aggregat-Komplexe zeigen ein ähnliches Absorptionsspektrum wie die reinen **C8O3**-Aggregate. Das dreibandige Absorptionsspektrum ist noch zu erkennen, wobei die langwellige J-Bande um 4 nm rotverschoben ist und eine zusätzliche Schulter

bei 591 nm aufweist.

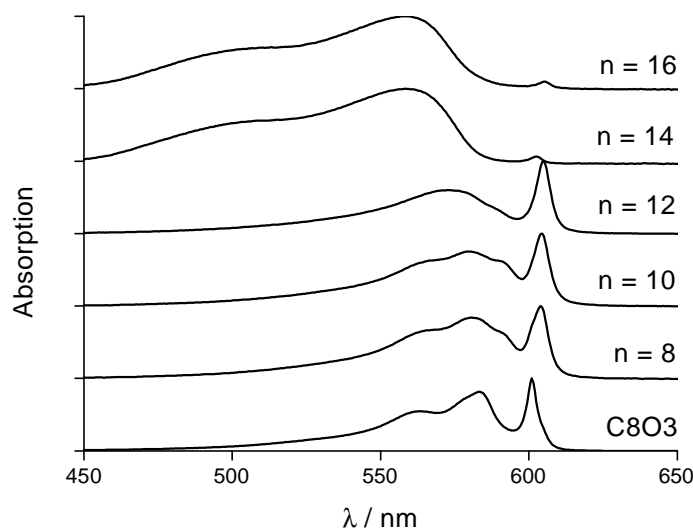


Abbildung 7.13: Einfluss der Alkylkettenlänge n ($n = 8$ bis 16) der zugesetzten Trimethylalkylammoniumbromide C_nNMe_3Br auf das Absorptionsspektrum der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur. Die Farbstoff- und Tensidkonzentration beträgt $c = 2.8 \times 10^{-5} M$ ($R = 1$). Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die Absorptionsspektren um einen konstanten Betrag nach oben verschoben.

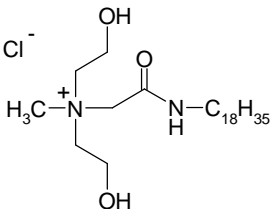
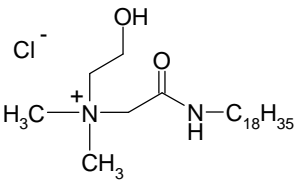
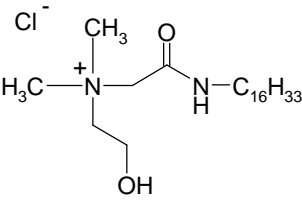
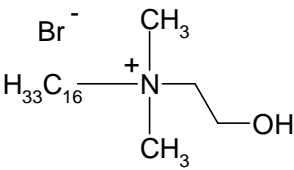
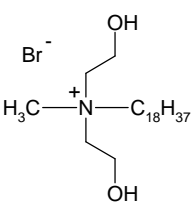
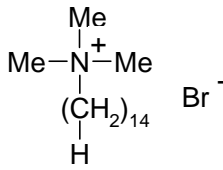
Der Zusatz des Dodecyl-Tensides ($n = 12$) ergibt ein Absorptionsspektrum, welches dem nach der Alkoholmethode hergestellten zweibandigen Absorptionsspektren der reinen J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** ähnelt. Man findet zum Monomer rotverschobene Absorptionsbanden bei 573 nm und 605 nm.

Erst die $C_{14}NMe_3Br$ (TTAB)- und $C_{16}NMe_3Br$ -Aggregat-Komplexe zeigen das in Abbildung 7.12 gezeigte Absorptionsverhalten, mit einer, dem Monomer ähnelnden und rotverschobenen Absorption bei 558 nm sowie einer zusätzlichen J-Bande geringer Intensität bei 603 nm, bzw. 605 nm ($n = 16$). Die Unterschiede im spektralen Verhalten können möglicherweise durch Konkurrenz zwischen der hydrophoben Wechselwirkung der Alkylketten von Farbstoff und Tensid einerseits und der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Tensidkationen und anionischen Farbstoffmolekülen andererseits zustande kommen.

Um den Einfluss der Tensidkonzentration auf das J-Aggregatspektrum des Farbstoffes **C803** zu untersuchen, wurde eine 2.8×10^{-5} M Aggregatlösung mit unterschiedlichen Mengen an TTAB titriert ($R = 0.2$ bis 5). Bis zu einem Molverhältnis von $R = 0.2 - 0.9$ liegt das in Abbildung 7.13 ($n = 12$) gezeigte Absorptionsspektrum vor. Bei Konzentrationserhöhung $R = 1 - 5$ ist das in Abbildung 7.13 ($n = 14$) gezeigte Absorptionsspektrum zu sehen.

Um den Einfluss der Grösse der Kopfgruppe auf das Absorptionsverhalten der **C803**-Aggregate zu untersuchen, wurden andere, in Tabelle 7.1 aufgeführte, kationische Tenside verwendet. Zum Vergleich wurde das Tensid TTAB zugefügt.

Tabelle 7.1: Strukturformeln und Namen der untersuchten Tenside.

Strukturformel und Name des Tensids	
 <p>R 1264</p>	 <p>R 1262</p>
 <p>R 923</p>	 <p>R 999</p>
 <p>R 1310</p>	 <p>TTAB</p>

Die Tenside R 1264 und R 1262 besitzen dasselbe hydrophobe Grundgerüst und unterscheiden sich lediglich in der Grösse der Kopfgruppe. R 923 und R 1262 besitzen die gleiche Kopfgruppe und unterscheiden sich in einer Octadecyl- bzw. Hexadecylkette. R 1310 ähnelt dem Tensid R 1264, wobei der hydrophobe Teil etwas kürzer ist. Das Tensid R 999 besitzt die kleinste Kopfgruppe und eine Alkylkettenlänge wie das Tensid R 923.

Die absorptionsspektroskopischen Untersuchungen weisen keinen Einfluss der Kopfgruppe auf das spektrale Verhalten der J-Aggregate von **C8O3** aus. Dazu wurde der Farbstoff **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode) gelöst und mit equimolaren Mengen ($R = 1$) der Tenside in Wasser versetzt. Die Tenside R 999, R 923 und R 1262 verursachen die gleichen Absorptionsspektren wie die TTAB / **C8O3**-Aggregate (Abbildung 7.12), wogegen die anderen Tenside ein 2-bandiges Absorptionsspektrum mit zusätzlicher Schulter bei 591 nm aufweisen, dass den in Abbildung 7.13 ($n = 10$) gezeigten Absorptionsspektren entspricht.

Die CD-Spektroskopie zeigt wiederum, dass die neu gebildeten Aggregate achiral sind. Bei Zugabe von equimolaren Mengen des Tensids TTAB zur J-Aggregatlösung des Farbstoffes **C8O3** verschwindet das CD-Couplet der reinen Aggregate (a) völlig. Aus der chiralen Superhelix entstehen Tensid-Aggregatkomplexe, welche achiral (b) sind. Die supramolekulare Struktur der neu gebildeten Strukturen wird im nächsten Abschnitt erläutert.

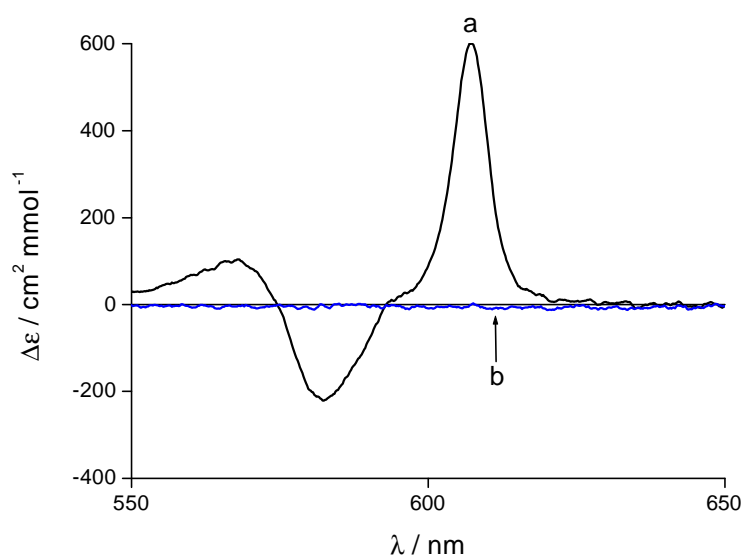


Abbildung 7.14: CD-Spektren der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode) vor (a) und nach Zusatz von TTAB (b: $R = 1$) bei Raumtemperatur.

Im Gegensatz zum Verhalten der **C8O3** J-Aggregate wird das Absorptionsspektrum der **C8O4** J-Aggregate bei Zusatz von kationischen Tensiden nicht verändert (Abbildung 7.15).

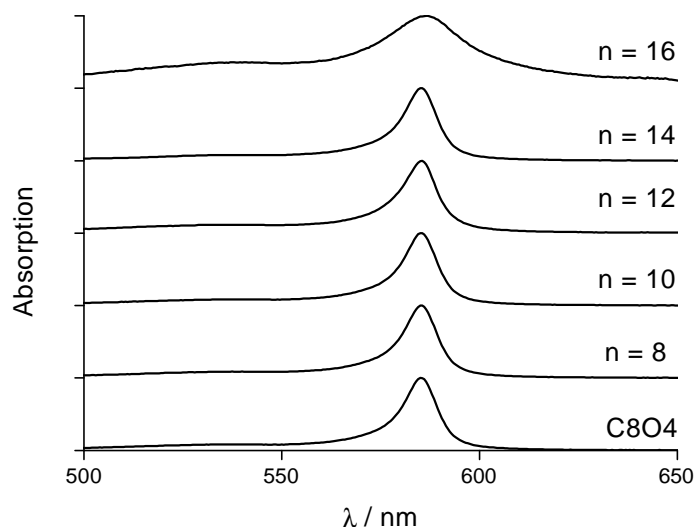


Abbildung 7.15: Einfluss der Alkylkettenlänge n der equimolar zugesetzten Trimethylalkylammonium-bromid $C_n\text{NMe}_3\text{Br}$ Tenside auf das spektrale Verhalten der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4** in 1 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur. Die Farbstoff- und Tensidkonzentration beträgt $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($R = 1$). Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die Absorptionsspektren um einen konstanten Betrag nach oben verschoben.

Die Lage des Absorptionsmaximums, die Halbwertsbreite und die maximale molare Extinktion des Farbstoffes **C8O4** bleiben konstant. Lediglich beim Zusatz des Trimethylhexadecylammonium-bromids ($n = 16$) beginnt der Farbstoff aus der Lösung auszuflocken, was mit einer Erhöhung der Halbwertsbreite der J-Bande einhergeht. Wahrscheinlich entsteht durch dieses Tensid eine höhere Unordnung im Aggregat.

7.3.2 Supramolekulare Struktur der achiralen C8O3 / TTAB J-Aggregate

Mit Hilfe der Cryo-TEM konnte die supramolekulare Struktur der achiralen **C8O3** / TTAB-Aggregate aufgeklärt werden. Bei Zugabe equimolarer Mengen ($R = 1$) des Tensides TTAB zu einer Lösung der chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.8 \times 10^{-4}$ M, Wassermethode) werden aus den Superhelices vesikuläre Strukturen gebildet, wie in Abbildung 7.16 gezeigt ist.

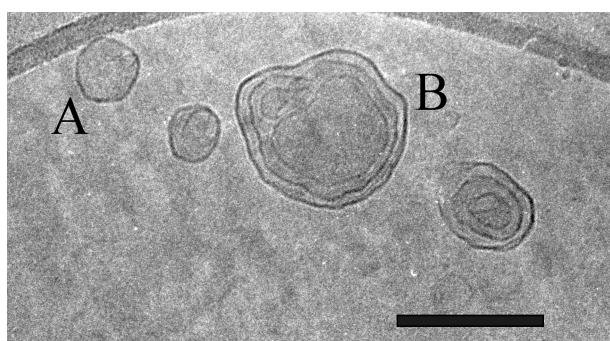


Abbildung 7.16: Cryo-TEM Aufnahme einer 2.8×10^{-4} M Lösung des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode), welcher equimolare ($R = 1.2$) Mengen an TTAB zugesetzt wurden. Die Aufnahme wurde 3 Tage nach der Mischung aufgenommen. Der Skalenbalken entspricht 100 nm.

In Abbildung 7.16 sind zwei Arten von Vesikeln zu erkennen, unilamellare (A) und multilamellare (B) mit typischen Durchmessern von 40 nm bis 100 nm. Teilweise wurden noch grössere Vesikel gefunden. Die Vesikel besitzen oft eine kugelförmige, manchmal auch eine längliche Gestalt. Gelegentlich wurden auch zwiebelartige Vesikel gefunden. Auch können Paare von kugelförmigen Vesikeln, die durch kurze und enge Verbindungen verknüpft sind, ausgemacht werden. Die abgeschätzte Dicke der Doppelschicht beträgt in jedem Fall 4.1 ± 0.2 nm. Die multilamellaren Vesikeln haben eine rauhe wellenförmige Oberfläche, die wahrscheinlich auf Änderungen der Gestalt zurückzuführen und damit ein Hinweis auf die hohe Flexibilität dieser Strukturen ist.

Wie auch die Absorptionsspektroskopie zeigt (Abbildung 7.12), ändert sich die Morphologie der Vesikel bei der Lagerung der Lösung über mehrere Wochen. Nach 30 Tagen liegen röhrenförmige Aggregate mit einem Durchmesser von 9.2 ± 0.2 nm und einer Wandstärke von 3.6 ± 0.4 nm vor (Abbildung 7.17). Im Gegensatz zu den **C8O3** / SDS Nanoröhren, sind die

C803 / TTAB Nanoröhren teilweise geschlossen. Die Röhren besitzen keine einheitliche Länge und oft Knickstellen, was auf eine höhere Flexibilität der Aggregate schliessen lässt. Die Röhren besitzen gewisse morphologische Ähnlichkeiten mit den Einzelsträngen, aus denen die Superhelix aufgebaut ist. Allerdings wird in diesem Fall keine Superhelix gebildet.

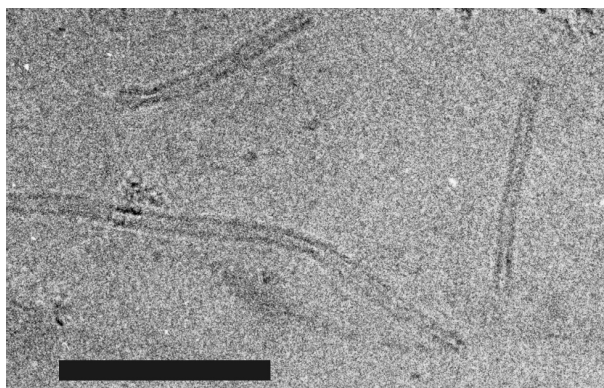


Abbildung 7.17: Cryo-TEM Aufnahme der **C803** / TTAB Aggregate von Abbildung 7.16 ($c = 2.8 \times 10^{-4}$ M, Wassermethode) nach mehreren Wochen. Der Skalenbalken entspricht 100 nm.

7.4 Neutrale und betainische Tenside

7.4.1 UV/Vis- und CD-Spektroskopie

Neutrale und betainische Tenside (Tabelle 7.2) haben weniger Einfluss auf das absorptionspektroskopische Verhalten der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** und **C8O4**.

Tabelle 7.2: Strukturformel und Benennung der verwendeten neutralen und betainischen Tenside.

Strukturformel und Name des Tensids
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_{29}\text{C}_{14}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO}^- \end{array} $ <p>C14-Betain</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^- \end{array} $ <p>R 92</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_{21}\text{C}_{10} \backslash \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>C10E3</p> $ \begin{array}{c} \text{H}_{25}\text{C}_{12} \backslash \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \text{---} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p>C12E4</p>

Die Zugabe equimolarer Mengen der in Wasser gelösten neutralen und betainischen Tenside unterhalb der CMC zu einer **C8O3** J-Aggregatlösung ($c = 2.8 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode) tritt eine neue Bande bei 591 nm auf, die bei den C14-Betain, R 92 und C10E3 / Aggregat-

Komplexen am stärksten ausgeprägt ist, wogegen sie beim C12E4 / Aggregat-Komplex nur als Schulter zu erkennen ist (Abbildung 7.18). Die langwellige J-Bande ist gegenüber **C8O3** um 5 nm (C14-Betain), 7 nm (C12E4) bzw. 6 nm (C10E3, R 92) rotverschoben. Der C14-Betain / Aggregat-Komplex zeigt eine geringe Monomerabsorption bei 523 nm. Die Halbwertsbreite der langwelligsten J-Bande $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$ ist bei allen Aggregaten grösser als beim reinen Farbstoff **C8O3**, was auf eine höhere Unordnung im Aggregat schliessen lässt (Tabelle 7.3).

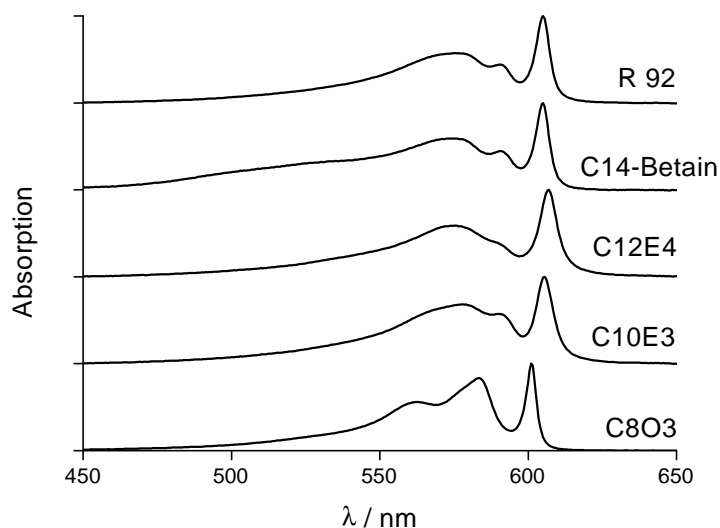


Abbildung 7.18: Einfluss von neutralen und betainischen Tensiden auf die Absorptionsspektren der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode). Die Farbstoff- und Tensidkonzentration beträgt $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($R = 1$). Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die Absorptionsspektren um einen konstanten Betrag nach oben verschoben.

Tabelle 7.3: Halbwertsbreite $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$ der unterschiedlichen Tensid-**C8O3**-Komplexe.

Tensid- C8O3 -Komplex	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs(J)}}$
	[cm ⁻¹]
C8O3	120
R 92	148
C14-Betain	140
C12E4	188
C10E3	167

Ebenso wie die Zugabe von anionischen und kationischen Tensiden zu den J-Aggregaten des Farbstoffes **C8O3** haben auch neutrale und betainische Tenside keinen Einfluss auf das Absorptionsverhalten der **C8O4** J-Aggregate (Abbildung 7.19). Die Halbwertsbreite, das Absorptionsmaximum und die maximale molare Extinktion der J-Banden werden nicht verändert.

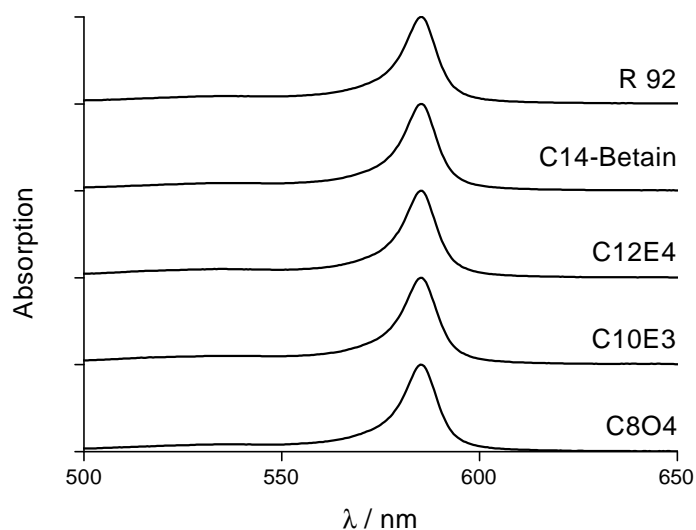


Abbildung 7.19: Einfluss von neutralen (C10E3 und C12E4) und betainischen (C14-Betain und R 92) Tensiden auf das spektrale Verhalten der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O4** in 1 mM wässriger NaOH bei Raumtemperatur (Wassermethode). Die Farbstoff- und Tensidkonzentration beträgt $2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ($R = 1$). Aufgrund der Übersichtlichkeit wurden die Absorptionsspektren um einen konstanten Betrag nach oben verschoben.

7.5 Diskussion

Wie mit Hilfe von Cryo-TEM-Aufnahmen gezeigt wurde, bilden die J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** durch Zusatz von anionischen Tensiden Nanoröhren. Der Zusatz von kationischen Tensiden führt erst zur Bildung von Vesikeln, welche sich innerhalb von mehreren Wochen ebenfalls in Nanoröhren mit geringerem Durchmesser umwandeln. Ein Röhren-Strukturmodell wurde von Tiddy [Tiddy 1995] für die Aggregate eines Azofarbstoffes vorgeschlagen.

De Rossi untersuchte den Einfluss von betainischen und kationischen Tensiden auf die J-Aggregate des Farbstoffes **C2S4** (TDBC) [De Rossi 1996]. Er fand eine Abnahme der Halbwertsbreite durch Zusatz von betainischen Tensiden in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge. Ob die dabei gefundene Erhöhung des maximalen molaren Extinktionskoeffizienten der J-Bande durch deren Verschmälerung zustande kommt, wurde nicht diskutiert. Der Zusatz von kationischen Tensiden mit den gleichen Kettenlängen führt dagegen zu einer Deaggregation. Im Gegensatz zu den **C8O3** / Tensid-Komplexen wurden bei den **C2S4** / Tensid-Komplexen

keine Änderungen des absorptionsspektroskopischen Verhaltens entdeckt.

Als eine der Kräfte für die Bildung von langgestreckten supramolekularen Strukturen gelten die hydrophoben Wechselwirkungen (siehe auch Abschnitt 1.4) zwischen den hydrophoben Ketten der Amphiphile. Dies bewirkt, dass die supramolekularen Tensid-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** meist aus Doppelschichten aufgebaut sind, die über hydrophobe Wechselwirkungen der Octylsubstituenten zusammengehalten werden. Demgegenüber bilden die **C2S4**-Aggregate eine monomolekulare Schicht. Die hydrophobe Wechselwirkung zwischen Tensid und den **C2S4**-Aggregaten wird daher aufgrund der kürzeren Alkylketten der Stickstoffsubstituenten geringer sein. Wahrscheinlich wird das betainische Tensid in die monomolekulare Schicht eingebaut und „schiebt“ dabei die Chromophore zusammen, was zu einer höheren Kopplung und somit zu einer Verkleinerung der Halbwertsbreite der Absorptionsbande führt.

Anders sind die Verhältnisse, die beim Zusatz von Tensiden zur **C8O3**-Superhelix geschehen. Wie bereits erwähnt, werden die röhrenförmigen Einzelstränge der Superhelix wahrscheinlich durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten (siehe Abschnitt 5.5.1). Der Zusatz von Tensiden schwächt einerseits die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Einzelsträngen, andererseits wird das Tensid in die Röhre eingebaut, wodurch der Einzelstrang „aufgebläht“ wird. Dadurch erhöht sich der Durchmesser von 10 nm für einen Einzelstrang der Superhelix auf 15 nm für die Nanoröhren.

Offenbar reagiert die superhelikale Struktur der **C8O3**-Aggregate auch empfindlicher auf den Zusatz von Tensiden, da bei den bänderförmigen **C8O4**-Aggregaten keine Unterschiede in den Absorptionsspektren gefunden werden konnten, obwohl dort die hydrophobe Wechselwirkung genauso gross sein müsste.

7.6 Zusammenfassung

Durch Zusatz von ionischen Tensiden zu den Superhelices des Farbstoffes **C8O3** in wässriger Lösung werden neue achirale Nanopartikel gebildet, die eine andere Morphologie und ein anderes absorptionsspektroskopische Verhalten aufweisen. Die neuen Aggregate konnten mit Hilfe der Cryo-TEM sichtbar gemacht werden. Durch Zugabe des anionischen Tensids SDS

werden 300-600 nm lange, einwandige Nanoröhren mit einem Durchmesser von ca. 15 nm gebildet. Diese sind aus Doppelschichten mit einer Wandstärke von ca. 4.3 nm aufgebaut. Die hydrophobe Wechselwirkung zwischen den Octylseitenketten ist für die Ausbildung der Doppelschicht verantwortlich. Nach einigen Tagen entstehen aus den Nanoröhren multilamellare Röhren von μm Länge und einem Durchmesser von im Mittel 70 nm. Die unterschiedliche Morphologie der Tensid / Aggregat-Komplexe kann auch im Absorptionsspektrum detektiert werden. Durch Zugabe von SDS entsteht eine neue J-Bande bei 595 nm, wobei das ursprünglich aufgespaltene J-Aggregatspektrum nach mehreren Wochen vollständig verschwindet. Die neu entstandenen Aggregate sind achiral, wie circular dichroitische Untersuchungen beweisen.

Die Zugabe des kationischen Tensids TTAB zu den **C8O3**-Superhelices liefert flexible, kugelförmige uni- und multilamellare Vesikel, welche sich nach einigen Wochen in röhrenförmige Strukturen mit einem Durchmesser von ca. 9 nm umwandeln. Die TTAB / **C8O3**-Aggregate zeigen gegenüber den Superhelices ein verändertes absorptionsspektroskopisches Verhalten. Die neu gebildeten Aggregate sind achiral.

Neutrale und betainische Tenside bewirken nur geringe Veränderungen des spektralen Verhaltens der **C8O3** J-Aggregate. Der Versuch, Mischaggregate aus den Farbstoffen **C8O4** und **C8O3** herzustellen, brachte keinen Erfolg.

Der Zusatz von anionischen, kationischen, neutralen und betainischen Tensiden zu den bandartigen **C8O4**-Aggregaten hat keinen Einfluss auf ihr Absorptionsverhalten.

7.7 Literatur

- Ajayan 1999: P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1787
- Baxter 1999: P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, und D. Fenske,,*Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (1), 113
- Boomgaarden 1999: W. Boomgaarden, F. Vögtle, M. Nieger, und H. Hupfer, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (1), 345
- Buwalda 1999: R. T. Buwalda, J. M. Jonker, und J. B. F. N. Engberts, *Langmuir* **1999**, 15, 1083
- Cassell 1999: A. M. Cassell, C. L. Asplund und J. M. Tour, *Angew. Chem.* **1999**, 111 (16), 2565

- Constable 1999: E. C. Constable, W. Meier, C. Nardin und S. Mundwiler, *Chem. Commun.* **1999**, 1483
- Corrin 1947: M. Corrin, W. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 679
- De Rossi 1995: U. De Rossi, J. Moll, S. Dähne, *J. Inf. Rec. Mats.* **1995**, 21, 507
- De Rossi 1996: U. De Rossi, M. Lindrum, S. Dähne, *Langmuir* **1996**, 12 (5), 1159
- Evans 1994: D. F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology and Technology meet*, Weinheim, VCH-Verlagsgesellschaft, **1994**
- Fuhrhop 1993: J.-H. Fuhrhop und W. Helfrich, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1565
- Ghadiri 1995: M. R. Ghadiri, K. Kobayashi, J. R. Granja, R. K. Chadha und D. E. McRee, *Angew. Chem.* **1995**, 107 (1), 76
- Giulieri 1994: F. Giulieri, M.-P. Krafft und J. G. Riess, *Angew. Chem.* **1994**, 106 (14), 1583
- Giulieri 1996: F. Giulieri, F. Guillod, J. Greiner, M.-P. Krafft, und J. G. Riess, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2 (10), 1335
- Hartgerink 1998: J. D. Hartgerink, T. D. Clark und M. R. Ghadiri, *Chem. Eur. J.* **1998**, 8 (4), 1367
- Herz 1977: A. H. Herz, *Adv. Colloid Interface Science* **1977**, 8, 237
- Hofkens 1997: J. Hofkens, L. Latterini, P. Vanoppen, H. Faes, K. Jeuris, S. De Feyter, J. Kerimo, P. F. Barbara, und F. C. De Schryver, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 10588
- Iijima 1991: S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56
- Kimizuka 2000: N. Kimizuka, S. H. Lee und T. Kunitake, *Angew. Chem.* **2000**, 112 (2), 402
- König 1997: B. König, *Angew. Chem.* **1997**, 109 (17), 1919
- Kulkarni 1995: V. S. Kulkarni, W. H. Anderson und R. E. Brown, *Biophys. J.* **1995**, 69, 1976
- Kulkarni 1999: V. S. Kulkarni, J. M. Boggs und R. E. Brown, *Biophys. J.* **1999**, 77, 319
- Latterini 1999: L. Latterini, R. Blossey, J. Hofkens, R. Vanoppen, F. C. De Schryver, A. E. Rowan, und R. J. M. Nolte, *Langmuir* **1999**, 15, 3582
- Maiti 1998: N. C. Maiti, S. Mazumdar, N. Periasamy, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1528
- Mukerjee 1955: P. Mukerjee, K. Meysels, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2937
- Oda 1997: R. Oda, I. Huc und S. J. Candau, *Chem. Commun.* **1997**, 2105
- Oda 1999: R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S.J. Candau & F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566
- Ohara 1997: P. C. Ohara, J. R. Heath und W. M. Gelbart, *Angew. Chem.* **1997**, 109 (10), 1120
- Orr 1999: G. W. Orr, L. J. Barbour, J. L. Atwood, *Science* **1999**, 285, 1049

- Remskar 1998: M. Remskar, Z. Skraba, M. Regula, C. Ballif, R. Sanjines, und F. Lévy, *Adv. Mater.* **1998**, *10* (3), 246
- Samori 1999: P. Samori, V. Francke, K. Müllen, und J. P. Rabe, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5* (8), 2312
- Schenning 1996: A. P. H. J. Schenning, F. B. G. Benneker, H. P. M. Geurts, X. Y. Liu, und R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8549
- Schnur 1994: J. M. Schnur, B. R. Ratna, J. V. Selinger, A. Singh, G. Jyothi, K. R. K. Easwaran, *Science* **1994**, *264*, 945
- Schomäcker 1994: R. Schomäcker und R. Strey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3908
- Singh 1988: A. Singh, P. E. Schoen, und J. M. Schnur, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1222
- Spector 1996: M. S. Spector, K. R. K. Easwaran, G. Jyothi, J. V. Selinger, A. Singh und J. M. Schnur, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 12943
- Spector 1998: M. S. Spector, J. V. Selinger, A. Singh, J. M. Rodriguez, R. R. Price, und J. M. Schnur, *Langmuir* **1998**, *14*, 3493
- Spector 1999: M.S. Spector, R. R. Price, und J. M. Schnur, *Adv. Mat.* **1999**, *11* (4), 337
- Stewart 2000: S. Stewart und G. Liu, *Angew. Chem.* **2000**, *112* (2), 348
- Stupp 1997: S.I. Stupp, V. LeBonheur, K. Walker, L.S. Li, K.E. Huggins, M. Keser, A. Amstutz, *Science* **1997**, *276*, 384
- Tanaka 1999: Y. Tanaka, M. Miyachi und Y. Kobuke, *Angew. Chem.* **1999**, *111* (4), 565
- Tew 1999: G. N. Tew, M. U. Pralle, und S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9852
- Tiddy 1995: G. J. T. Tiddy, D. L. Mateer, A. P. Ormerod, W. J. Harrison, und D. J. Edwards, *Langmuir* **1995**, *11*, 390
- Tremel 1999: W. Tremel, *Angew. Chem.* **1999**, *111* (15), 2311
- von Berlepsch 2000 b): H. von Berlepsch, C. Böttcher, A. Ouart, M. Regenbrecht, S. Akari, U. Keiderling, H. Schnablegger, S. Dähne und S. Kirstein, *Langmuir* **2000**, im Druck

8 Untersuchungen zur Chiralität der J-Aggregate des Farbstoffes C8O3

8.1 Homochiralität von Biomolekülen und die spontane Bildung optischer Aktivität aus achiralen oder racemischen Lösungen

Obwohl gut 150 Jahre vergangen sind, seit Pasteur seine bekannten Experimente zur Trennung von Tartratkristallen durchgeführt hat [Pasteur 1848], ist der Ursprung der Homochiralität der Biomoleküle immer noch ein ungelöstes Rätsel. L-Aminosäuren und D-Zucker sind die ausschliesslichen Bausteine der belebten Natur. Der Suche nach Homochiralität auf anderen Planeten wird grosses Interesse entgegengebracht, wie die letzte Marsexpedition bewies. Zu diesem Zweck wurde ein Gerät zur Erforschung der Homochiralität erfunden: die SETH^{xiii}-Cigar [MacDermott 1996]. Homochirale Verbindungen auf dem Mars sollen dabei mit Hilfe eines Spektrometers, der die optische Rotation misst, untersucht werden.

Die Entstehung der Homochiralität von Biomolekülen wird kontrovers diskutiert [Nordén 1978, Kuhn 1981, Bonner 1991, Bonner 2000, Mason 1988, Mason 1994, Quack 1989, Maurel 1999]. Beispielsweise nimmt man eine asymmetrische Adsorption an chiralem Quarz oder Mineralien [Bonner 1991] oder den Einfluss von circular polarisiertem Licht (CPL) aus dem Weltall [Bailey 1998] an. Die circulare Polarisation des Lichtes soll dabei eine chirale Asymmetrie in interstellaren organischen Molekülen induziert haben, welche durch Kometen, interplanetarische Staubpartikel oder Meteoriten auf die Erde gebracht worden sind. Hohe Enantiomerenüberschüsse von L-Aminosäuren wurden beispielsweise im Murchison-Meteoriten gefunden [Cronin 1991, Engel 1997, Podlech 1999]. Eine andere Ursache der Homochiralität könnte in der Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung (neben der Gravitation, der elektromagnetischen und der starken Wechselwirkung der vierte Typ von Kräften, durch die Elementarteilchen miteinander wechselwirken) zu suchen sein. *Lee* und *Yang* fanden gewisse Anomalien beim Zerfall von Θ und τ Mesonen und schlugen vor, dass die Paritätserhaltung für gewisse schwache Wechselwirkungen verletzt wird [Lee 1956]. Den endgültigen Beweis lie-

^{xiii} SETH: Search for Extra-Terrestrial Homochirality

ferte Wu, die zeigte, dass die beim β -Zerfall von ^{60}Co -Kernen emittierten Elektronen longitudinal polarisiert und linkshändig sind [Wu 1975]. Ihre Spins sind überwiegend antiparallel zur Ausbreitungsrichtung ausgerichtet. Da dieser Effekt Verstärkungsfaktoren von 10^{17} [Mason 1988, Bailey 1998] erfordert, wird allerdings der Paritätsverletzung der schwachen Wechselwirkung eine untergeordnete Rolle beigemessen.

Auch die anderen o. g. Mechanismen bringen nur geringe Enantiomerenüberschüsse hervor. Daher ist die Annahme von Verstärkungsmechanismen notwendig, um den Enantiomerenüberschuss der chiralen Biomoleküle erklären zu können. Derartige Mechanismen werden in den Übersichtsartikeln über absolute asymmetrische Synthesen [Feringa 1999, Avalos 1998], der Chiralitätsverstärkung bei Makromolekülen [Green 1999] und von nichtlinearen Effekte [Girard 1998, Heller 2000], sowie über die Entstehung des Lebens von Bonner [Bonner 1991] beschrieben.

Da die Bildungswahrscheinlichkeiten für optische Antipoden gleich gross sind, werden spontane chirale Symmetriebrüche^{xiv} selten beobachtet. Beispiele sind die Selbstorganisation von Dipyrrolyl-ketonen zu homochiralen und nicht racemischen, helikalen Kristallen [Norsten 1999], die Addukte von Anthracen-Pyrimidin-Derivaten und Cd (II), wobei aus achiralen Komponenten homochirale Kristalle gebildet werden [Ezuhara 1999], und die Selbstorganisation von chiralen Calix[4]aren-Derivaten mit 5,5'-Diethylbarbitursäure in Lösung [Prins 1999]. Ein Beispiel der spontanen chiralen Symmetriebrechung in einer fluiden smektischen Phase eines Alkylbiphenylester-Racemats wird von *Takanishi* beschrieben [Takanishi 1999].

Ein Beispiel für einen chiralen Symmetriebruch beim Rühren ist das chirale 1,1'-Binaphthyl.

^{xiv} In der Literatur gibt es bei dem Begriff „spontane chirale Symmetriebrechung“ keine genaue Unterscheidung. Der Begriff wird einerseits bei der bevorzugten Bildung eines Enantiomers aus einem Racemat, andererseits auch für die Bildung von chiralen Strukturen aus achiralen Molekülen verwendet. Daher wird im Folgenden die Bildung von chiralen Strukturen aus achiralen Molekülen als „spontane achirale Symmetriebrechung“ bezeichnet.

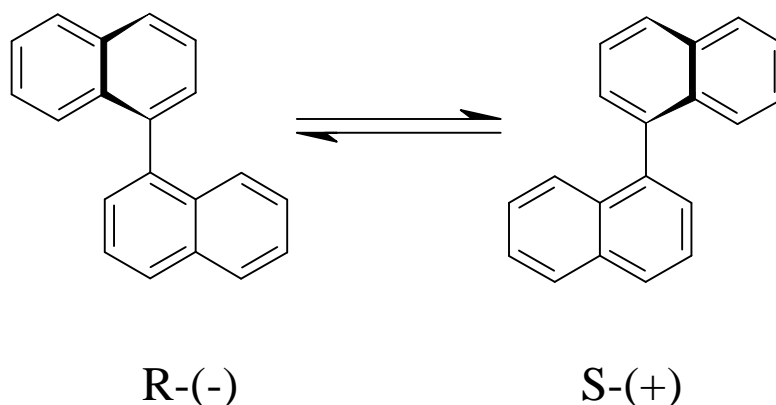


Abbildung 8.1: Strukturformel der Enantiomere des chiralen 1,1'-Binaphthyls.

Wilson untersuchte die optische Aktivität von 200 bei 150 °C kristallisierten Proben des Binaphthyls, wobei die optische Aktivität gaussförmig um Null verteilt war [Wilson 1975]. Wird diese Lösung gerührt, entstehen Enantiomerenüberschüsse von ca. 77%, wobei keine systematische Dominanz einer der beiden enantiomorphen Formen auftrat. Durch das Rühren wird wahrscheinlich eine chirale autokatalytische sekundäre Keimbildung ausgelöst [Kondepudi 1999].

Die Kristallisation von NaClO_3 zeigt eine spontane achirale Symmetriebrechung (siehe nächster Abschnitt). Wird aber die Lösung zwecks Vermeidung eines Konzentrationsgradienten gerührt dominierte bei jedem Ansatz nur eine enantiomorphe Form [Kondepudi 1990] (spontane chirale Symmetriebrechung). Dabei trat keine systematische Bevorzugung einer der beiden enantiomorphen Formen auf (in 18 Ansätzen überwogen die rechtsdrehenden, in 14 Ansätzen die linksdrehenden). Der wahrscheinlichste Mechanismus beruht auf einer autokatalytischen Übertragung der Chiralität beim Keimbildungsprozess. Die Händigkeit der ersten Kristallkeime ist willkürlich. Der erste Kristall jedoch, der vom Rührer getroffen wird, zersplittet in viele Sekundärkeime, die dann als Keime für weitere Kristalle gleicher Händigkeit dienen [McBride 1991, Kondepudi 1993]. Die Modelle von Frank [Frank 1953] und Calvin [Calvin 1969] beschreiben den chiralen Symmetriebruch durch die chirale Autokatalyse, welche auch auf Kristallisationsprozesse angewendet werden können [Asakura 1997].

Interessanter sind jedoch Systeme, die spontane achirale Symmetriebrüche zeigen, indem

aus achiralen Komponenten chirale Aggregate gebildet werden. Dies geschieht zum Beispiel in Flüssigkristallen, wie von *Heppke* [Heppke 1998], *Link* [Link 1997] und *Sekine* [Sekine 1997] an achiralen bananenförmigen Molekülen gezeigt wurde, die einzelne enantiomerenreine Domänen ausbilden.

Weitere Beispiele von spontanen achiralen Symmetriebrüchen sind: die Selbstorganisation von achiralen Purin-Molekülen an Mineralien [Sowerby 1996], von achiralen Diharnstoffderivaten mit langen Alkylketten, welche mikrometerlange Fasern mit starker helicaler Verdrillung zeigen [van Esch 1997], die Selbstorganisation von Paaren achiraler Pyrimidin- und Triazinderivaten [Yang 1999], von Pyridin-Pyrimidin-Oligomeren, deren achirale Stränge helicale Superstrukturen bilden [Ohkita 1999] und in Kristallen, wo aus achiralen Glutarimiden und Adenin- oder Pyrimidinderivaten durch Wasserstoffbrücken chirale Supermoleküle entstehen [Suárez 1998].

Das wohl älteste Beispiel einer achiralen Symmetriebrechung sind die Untersuchungen von *Kipping* und *Pope* im Jahre 1898 [Kipping 1898]. Sie zeigten, dass bei der Kristallisation von *achiralen* NaClO_3 -Ionen in wässriger Lösung wunderschöne rechteckige Prismen in der *chiralen* kubischen Raumgruppe $P2_13$ gebildet werden. Sie bestimmten die Händigkeit von 3137 NaClO_3 -Kristallen aus 46 getrennten Kristallisationen, wovon 1571 (50.08%) rechtsdrehend waren. Dies steht im Einklang mit der Erhaltung der Parität. *Kondepudi* bestätigte diese Ergebnisse dadurch, dass in einer Probe von 1000 Kristallen 525 rechtsdrehende Kristalle zu finden waren.

Auch optische aktive J-Aggregate von achiralen Farbstoffmolekülen sind seit langem bekannt. Sie entstehen zum Beispiel durch Kombination der Farbstoffkationen mit optisch aktiven Anionen, wie D- und L-Tartrat [Daltrozzo 1974, Honda 1977, Mason 1964], oder d-Kampfersulfonat [Saeva 1978], oder werden durch Wechselwirkung mit optisch aktiver Cellulose [Saeva 1978], Polyglutaminsäure [Stryer 1961], DNA [Seifert 1999] oder verschiedenen Cyclodextrinen erhalten [Buß 1991, Buß 1992]. Weitere Beispiele sind die an α -helicaler Polyglutaminsäure adsorbierten Porphyrine [Purrello 1998] oder wasserlösliche Porphyrine, welche aus achiralen Monomeren chirale Aggregate bilden [Ohno 1993, Rubires 1999]. *Honda* und *Hada* beobachteten die Induktion optischer Aktivität durch Rühren von Pseudoisocyanin-

Lösungen, was sie auf die enantioselektive Bildung von chiralen J-Aggregaten zurückführten [Honda 1976, Honda 1977]. Allerdings konnten *Nordén* [Nordén 1977] und *Saeva* [Saeva 1977] später zeigen, dass der Effekt durch linearen Dichroismus an Mikrokristalliten hervorgerufen wird.

In dem von uns untersuchtem System werden spontan aus den achiralen Molekülen (**C7O3**, **C8O3**, **C10O3**, **C11O3**, **C12O3**, **C8O2**, **C8S3**) chirale supramolekulare Aggregate gebildet [De Rossi 1996, Pawlik 1997]. Ziel der vorliegenden Untersuchungen sollte es sein, die Ergebnisse von *De Rossi* zu reproduzieren und eine Methode der absoluten asymmetrischen Synthese von chiralen Farbstoffaggregaten zu entwickeln. Dazu waren systematische Untersuchungen zur Optimierung des asymmetrischen Aggregataufbaus erforderlich, so dass am Beispiel des Farbstoffes **C8O3** folgende Experimente durchgeführt wurden:

- Untersuchungen zur Erhaltung der Parität
- Abhängigkeit des Circular dichroismus $\Delta\epsilon$ vom Lösungsmittel, der Impfung mit enantiomerenreinen Aggregaten und von der Temperatur
- Einfluss von optisch aktiven Anionen und äusseren mechanischen Einflüssen unter genau definierten Bedingungen, wie Rühren und Ultraschall auf das Vorzeichen des CD-Signals
- Beeinflussung der Helixrichtung durch Abkühlen

8.2 Erhaltung der Parität

8.2.1 Präparationstechniken

Bei den bisherigen Ansätzen zur spontanen und enantioselektiven Erzeugung von chiralen J-Aggregaten wurde der Farbstoff **C8O3** wegen seiner relativ geringen Lösegeschwindigkeit in Natronlauge in Methanol oder Ethanol gelöst und anschließend in eine 10 mM Natronlauge getropft (Alkoholmethode). Dies hat den zusätzlichen Vorteil, dass man unabhängig von der Natur der verwendeten Farbstoffpulver von monomer gelösten, achiralen Farbstoffmolekülen ausgehen kann. Andererseits hat diese Methode den Nachteil, dass die J-Aggregatlösungen ei-

nen mehr oder weniger hohen Alkoholgehalt besitzen. Wie bereits in Abschnitt 2.3.3.1 beschrieben, kann man durch Zusatz von bestimmten Mengen an Alkohol 3-bandige und 2-bandige Spektren der J-Aggregate erhalten.

Bei der Alkoholmethode können wiederum zwei Varianten unterschieden werden. Entweder wird die Farbstofflösung portionsweise zur Natronlauge gegeben (Variante I), oder die Natronlauge wird portionsweise zur Farbstofflösung gegeben (Variante II). Variante I wurde insbesondere bei den Experimenten zum Chiralitätstransfer (siehe Abschnitt 8.4) eingesetzt. Die Alkoholmethode hat den weiteren Vorteil, dass bei der CD-Spektroskopie höhere molare $\Delta\epsilon$ -Werte erhalten werden, als beim direkten Lösen des Farbstoffes in wässriger NaOH. Es sei darauf hingewiesen, dass es auch hier infolge der Racematbildung zu statistischen Schwankungen des $\Delta\epsilon$ kommen kann. Die Auswertung ergab aber, dass die Alkoholmethode bei 90% der Ansätze zu höheren $\Delta\epsilon$ -Werten führt.

Wie in Abbildung 8.2 gezeigt ist, gehorcht die Konzentrationsabhängigkeit des CD-Signals beim Verdünnen dem Lambert-Beerschen-Gesetz. Zu diesem Zweck wird eine Lösung der J-Aggregate von **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 8 \times 10^{-6}$ M) mit NaOH siebenmal zur Hälfte verdünnt. Gleichzeitig wurde die Stammlösung in Küvetten unterschiedlicher Schichtdicke (1 cm, 5 mm, 2 mm und 1 mm) gemessen. Trägt man die Extinktion im Maximum der langwelligsten Absorptionsbande bei 600 nm gegen die Amplitude des CD-Signals in Abhängigkeit von der Konzentration (●) und der Schichtdicke (■) auf, ergibt sich die in Abbildung 8.2 gezeigte Gerade. Sie erfüllt das Lambert-Beersche-Gesetz, wie die Proportionalität des Signals bei der Schichtdickenabhängigkeit und beim Verdünnen der Lösung zeigt.

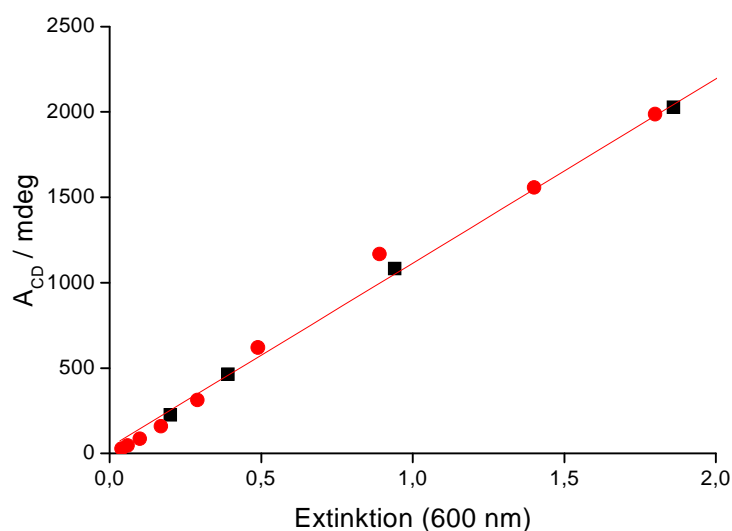


Abbildung 8.2: Auftragung der Extinktion im Maximum der langwelligsten J-Bande gegen die CD-Amplitude in Abhängigkeit von der Konzentration (●) und der Schichtdicke (■) bei Raumtemperatur. Die Stammlösung der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH beträgt 8×10^{-6} M.

Im Unterschied zu helicalen biologischen Strukturen, welche aus chiralen enantiomeren Einzelbausteinen aufgebaut sind, führt das Fehlen von chiralen Informationen in den Grundbausteinen prinzipiell zu keiner Bevorzugung der links- und rechtshändigen Helix. Daher müssten aus dem achiralen Baustein **C8O3** bei der spontanen Bildung von chiralen supramolekularen Strukturen, zu gleichen Teilen links- und rechtsgängige Helices gebildet werden. Die Röntgenkristallstruktur zeigt, dass die Kristalle von **C8O3** aufgrund der intramolekularen Verdrillung der Moleküle B und B' ein Racemat bilden. Die gleichzeitige Anwesenheit von ebenen sowie rechts- und links verdrillten Molekülen im Kristall beweist, dass die Moleküle beim Kristallisationsprozess sehr leicht eine Konformationsänderung durchführen können.

Die Untersuchungen zur Erhaltung der Parität wurden in der Weise ausgeführt, dass der Farbstoff als Monomer (in EtOH und DMSO) gelöst und zu einer 10 mM wässrigen NaOH-Lösung dazugegeben wird. Die Achiralität der Monomere wurde vor jeder Versuchsreihe im CD-Spektrometer überprüft. Des weiteren wurden die Konzentrationen so gering gehalten, dass direkt an der untersten Schwelle der Aggregation gemessen werden konnte. Die Idee war, dass der erste, zufällig entstehende Keim die Helixrichtung bestimmen sollte, wie *Kondepudi*

bei der Kristallisation von Natriumchlorat nachgewiesen hat [Kondepudi 1993]. Um chirale Störungen durch optisch aktive Verunreinigungen und Prä-Agglomerate zu verhindern, wurden die Küvetten vor jeder Versuchsreihe 24 Stunden mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült und getrocknet.

Zuerst sollen **C803** J-Aggregate mit 3-bandigem Absorptionsspektrum besprochen werden.

Abbildung 8.3 zeigt die Verteilung der CD-Amplitude A (1. Cotton-Effekt - 2. Cotton-Effekt) der J-Aggregate von **C803** bei 43 Ansätzen. Die Farbstoffkonzentration war für alle Ansätze identisch ($c = 1.21 \times 10^{-6}$ M, 0.5% EtOH (v/v)). Zur Probenpräparation wurde der Farbstoff in Ethanol gelöst und zu einer 10 mM wässrigen NaOH-Lösung in 1 μ l Schritten mit Hilfe einer Hamilton-Spritze getropft.

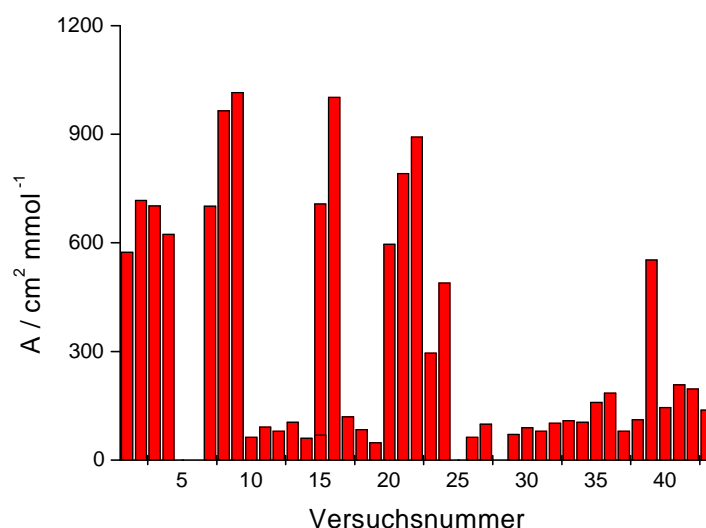


Abbildung 8.3: Verteilung der CD-Amplitude A der J-Aggregate von **C803**. Die Farbstoffkonzentration ist für jeden Versuch identisch und beträgt 1.21×10^{-6} M (0.5% EtOH (v/v), Alkoholmethode).

Bei allen Ansätzen ist eine statistische Verteilung der positiven Amplituden zu erkennen, die auf unterschiedliche Enantiomerenverhältnisse zurückgeführt werden kann. Bei einigen Ansätzen wurde kein CD-Signal detektiert, was auf das Vorliegen von Racematen hindeutet. In keinem der 43 Ansätze wurde ein negatives CD-Couplet detektiert. Gelegentlich ($< 1:200$) traten jedoch negative CD-Couplets auf.

Auch bei höheren Alkoholzusätzen, bei denen vermutlich kleinere J-Aggregate mit dreibändigem Spektrum entstehen, ist ein ähnliches Verhalten erkennbar, wobei die Amplitude A um den Faktor 10 höher ist (Abbildung 8.4).

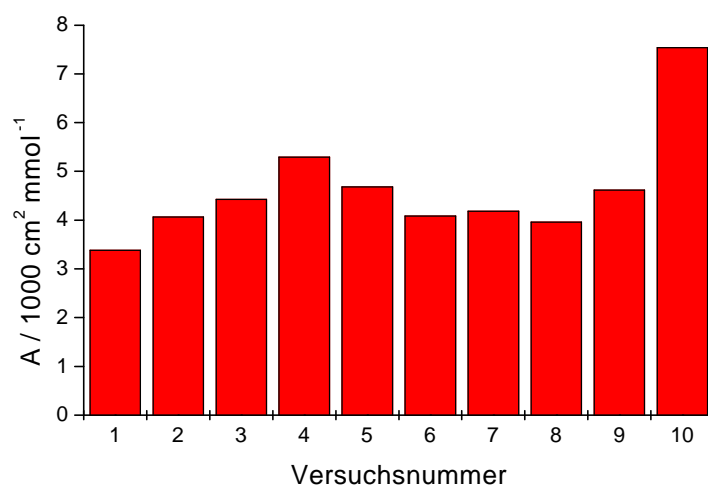


Abbildung 8.4: Verteilung der CD-Amplitude A der J-Aggregate von C8O3. Die Farbstoffkonzentration ist für jeden Versuch identisch und beträgt $1.21 \times 10^{-7} \text{ M}$ (5% EtOH (v/v), Alkoholmethode).

Durch Verwendung von DMSO als Monomerlösungsmittel sollte (siehe Abschnitt 8.3) aufgrund der geringeren Polarität gewährleistet werden, dass die Aggregation der Monomere zu J-Aggregaten langsamer stattfindet und somit die Wahrscheinlichkeit grösser ist, negative CD-Couplets zu erzeugen. Wie Abbildung 8.5 zeigt, ist die Amplitude A klein und statistisch verteilt, wobei wiederum nur positive CD-Couplets detektiert wurden.

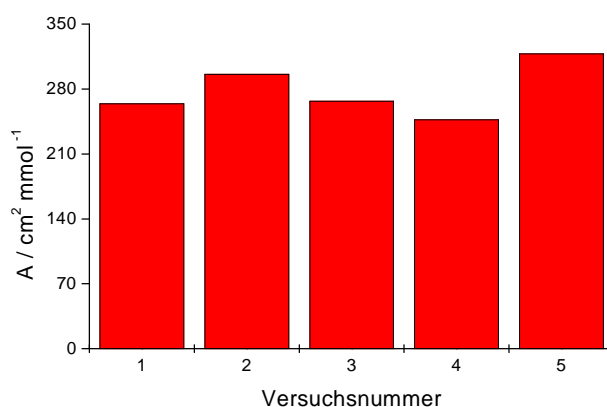


Abbildung 8.5: Verteilung der CD-Amplitude A der J-Aggregate von **C803**. Die Farbstoffkonzentration ist für jeden Versuch identisch und beträgt $3.2 \times 10^{-6} \text{ M}$ (5% DMSO (v/v), Alkoholmethode).

Auch bei J-Aggregaten, die ein 2-bandiges Absorptionsspektrum in Lösung zeigen, wurden nur positive CD-Couplets mit sehr hohen Amplituden gefunden, wie Abbildung 8.6 zeigt.

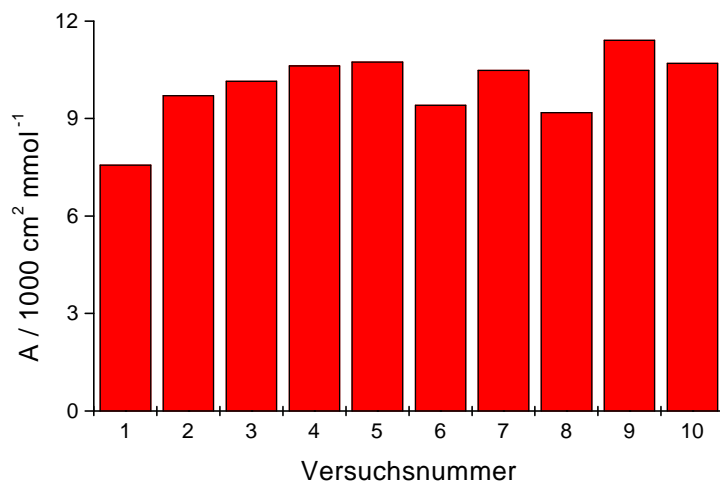


Abbildung 8.6: Verteilung der CD-Amplitude A der J-Aggregate von **C803**. Die Farbstoffkonzentration ist für jeden Versuch identisch und beträgt $2.2 \times 10^{-7} \text{ M}$ (10% MeOH (v/v), Alkoholmethode).

8.3 Abhängigkeit der CD-Amplitude vom Lösungsmittel

Um den Enantiomerenüberschuss der chiralen **C8O3** J-Aggregate zu erhöhen, wurde in Analogie zur Alkoholmethode der Einfluss der in Tabelle 8.1 aufgeführten unterschiedlich polaren und mit Wasser mischbaren Lösungsmittel auf die Aggregatbildung untersucht. Wasser als Lösungsmittel höchster Polarität wird dabei der E_T^N -Wert 1.00 zugeordnet.

Tabelle 8.1: Lösungsmittel und zugehörige normierte E_T^N -Werte der Lösungsmittelpolarität nach Reichardt [Reichardt 1988].

Lösungsmittel	E_T^N -Wert
EtOH	0.654
MeOH	0.762
1-Propanol	0.617
DMSO	0.444
THF	0.207

Die Untersuchungen zeigten in Bezug auf die gemessenen $\Delta\varepsilon$ -Werte keine erkennbare Systematik. Im Mittel wiesen jedoch Lösungsmittel mit hoher Polarität (Methanol und Ethanol) einen höheren Circular dichroismus als die weniger polaren Lösungsmittel auf, so dass alle weiteren Untersuchungen nach der Alkoholmethode durchgeführt wurden. Als Beispiel ist in Abbildung 8.5 die Verteilung der CD-Amplitude von mit DMSO präparierten J-Aggregate gezeigt.

8.4 Versuche zum Chiralitätstransfer

Hierbei sollte geklärt werden, ob sich der Circular dichroismus und damit das Enantiomerenverhältnis einer **C8O3**-Aggregatlösung ändert, wenn die Aggregatlösung verdünnt und anschließend durch Zugabe von konzentrierter Monomerlösung wieder aufkonzentriert wird. Eine Änderung des Enantiomerenverhältnisses würde einem nichtlinearen Effekt entsprechen, wie er bei asymmetrischen Synthesen auftreten kann [Girard 1998].

Durch Verdünnen einer wässrigen J-Aggregatlösung von **C8O3** mit hoher bekannter Helizität und Zugabe des Farbstoffes **C8O3** als Monomer in Ethanol wurde versucht, die Enantiomerenreinheit der chiralen supramolekularen Farbstoffaggregate zu erhöhen.

Dazu wurden eine nach der Wassermethode (siehe Abschnitt 2.3) hergestellte 10 mM NaOH Stammlösung mit hoher Enantiomerenreinheit ($c=8 \times 10^{-5}$ M in Abbildung 8.7) mit wässriger NaOH viermal 1:1 verdünnt. Anschließend wurde das Farbstoffmonomer in Ethanol unter Rühren mit einem Magnetrührwerk in 1 μ l-Schritten mit Hilfe einer Hamiltonspritze innerhalb von 10 Minuten hinzugegeben bis die Ausgangskonzentrationen vor der Verdünnung wieder erreicht war. Nach der Equilibrierung von 1 Tag wurde nach jeder Zugabe das Absorptions- und CD-Spektrum aufgenommen. Abbildung 8.7 verdeutlicht, dass beim Verdünnen das Enantiomerenverhältnis der Ausgangslösung erhalten bleibt (Versuch A). Bei Versuch A liegt $\Delta\epsilon$ beispielsweise bei $580 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$. Nach der ersten Aufkonzentration erhöht sich $\Delta\epsilon$ auf $960 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$. Wird diese Lösung wiederum verdünnt und mit Monomer aufkonzentriert (Versuch B), konnte $\Delta\epsilon$ auf $1240 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$ gesteigert werden, was einer Verdoppelung des Ausgangswertes von Versuch A entspricht. Allerdings erhöht sich bei den Versuchen gleichzeitig der molare Extinktionskoeffizient im Maximum (Abbildung 8.7, rechts).

Wie dieser unerwartet starke Anstieg der Extinktionskoeffizienten interpretiert werden kann, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

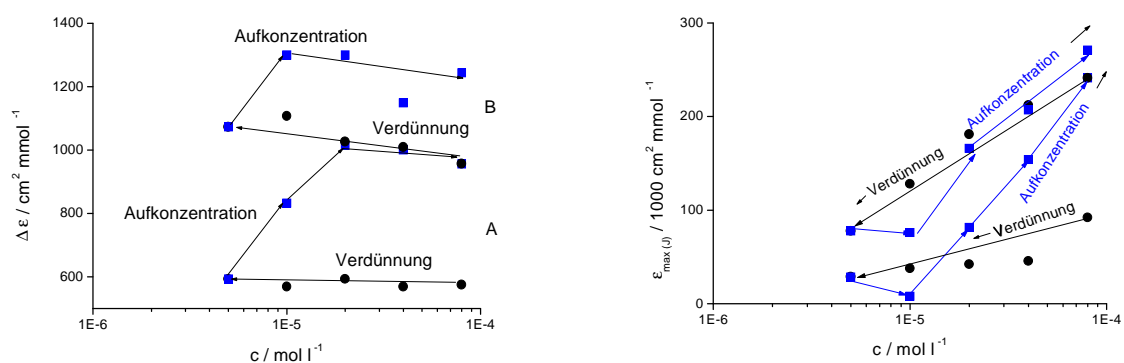


Abbildung 8.7: Verdünnen einer 8×10^{-5} M Lösung der J-Aggregate von **C8O3** in wässriger NaOH (● für Versuch A und B) und anschließende Aufkonzentration mit **C8O3** in Ethanol (■ für Versuch A und B). Das linke Bild zeigt die Abhängigkeit des Circular Dichroismus $\Delta\epsilon$ beim Verdünnen und wieder aufkonzentrieren, die dabei mit dem molaren Extinktionskoeffizienten der längstwelligen J-Bande korreliert (rechtes Bild).

Für weitere Verdünnungs-Aufkonzentrationsversuche wurden die gleichen Abhängigkeiten gefunden.

8.4.1 Oszillatorstärke und Halbwertsbreite der Farbstoffe C2S4 und C8O3

Der im vorhergehenden Abschnitt beschriebene Effekt der Abhängigkeit der molaren Extinktion der J-Aggregate von der Konzentration der Monomere und – bei gleicher Konzentration – von den Präparationsbedingungen verdient eine eingehende Untersuchung.

Für die J-Aggregate der Farbstoffe **C2S4 (TDBC)** [Makio 1980] und **PIC** [Daltrozzi 1974] wurde eine starke $\epsilon_{\max(J)}$ -Abhängigkeit von der Konzentration der Monomere gefunden, die aber nicht weiter erklärt wurde. Es sei darauf hingewiesen, dass die molare Extinktion im Maximum der J-Bande $\epsilon_{\max(J)}$ bezogen auf das Monomer eigentlich N -Mal grösser sein müsste (N = Anzahl der Monomere im Aggregat), wobei N aber nicht bekannt ist. Des weiteren kann der Maximalwert der Oszillatorstärke des Monomers nicht überschritten werden, da die Oszillatorstärke der J-Aggregate eine Linearkombination aus den „alten“ Zuständen ist.

Daher war es wichtig zu wissen, inwieweit die Zunahme von ϵ_{\max} durch eine Abnahme der Halbwertsbreite (FWHM) hervorgerufen wird. Dabei wurden zuerst die Monomere der Farbstoffe **C2S4 (TDBC)** in DMSO und **C8O3** in EtOH untersucht. Die Banden werden anhand ihrer Halbwertsbreite $\Delta \tilde{\nu}_{1/2}^{\text{abs}}$ (FWHM) und der experimentell zugänglichen Oszillatorstärke f charakterisiert. Die Oszillatorstärke wird durch die integrale Extinktion einer Absorptionsbande nach Gleichung 17 bestimmt, wobei $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl [cm^{-1}] und $\epsilon_{\tilde{\nu}}$ der frequenzabhängige, molare dekadische Extinktionskoeffizient [cm^2/mmol] ist.

$$f = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \epsilon_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad \text{Gleichung 17}$$

Die Verdünnung einer monomeren 1×10^{-3} M Stammlösung von **C8O3** (EtOH) zeigt normales Verhalten, indem FWHM und f unabhängig von der Konzentration sind, wie in

Abbildung 8.8 gezeigt ist. Der molare Extinktionskoeffizient im Maximum (528 nm, 18939 cm^{-1}) liegt bei $185000 \pm 11000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$, die Halbwertsbreite (FWHM) bei $1436 \pm 27 \text{ cm}^{-1}$ und die Oszillatorstärke f bei 1.45 ± 0.01 .

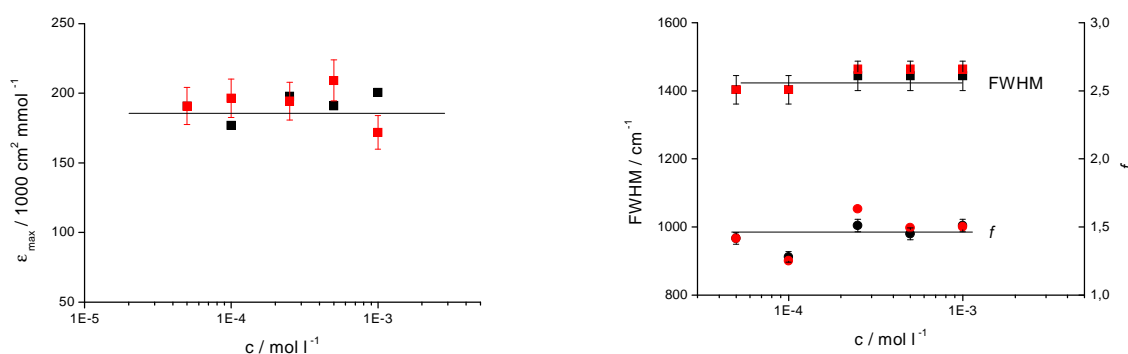


Abbildung 8.8: Molarer Extinktionskoeffizient im Maximum ϵ_{max} des Farbstoffes **C8O3** in Ethanol in Abhängigkeit von der Konzentration (linkes Bild). Die Linie gibt den experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten von $185000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$ wieder. Das rechte Bild zeigt die von der Konzentration unabhängigen Werte der Halbwertsbreite FWHM ($1436 \pm 27 \text{ cm}^{-1}$) und der Oszillatorstärke f (1.45 ± 0.01). Die Linien dienen dabei der Orientierung.

Die gleichen Ergebnisse werden auch für **C2S4** (TDBC) in DMSO erhalten, wie in Abbildung 8.9 gezeigt ist.

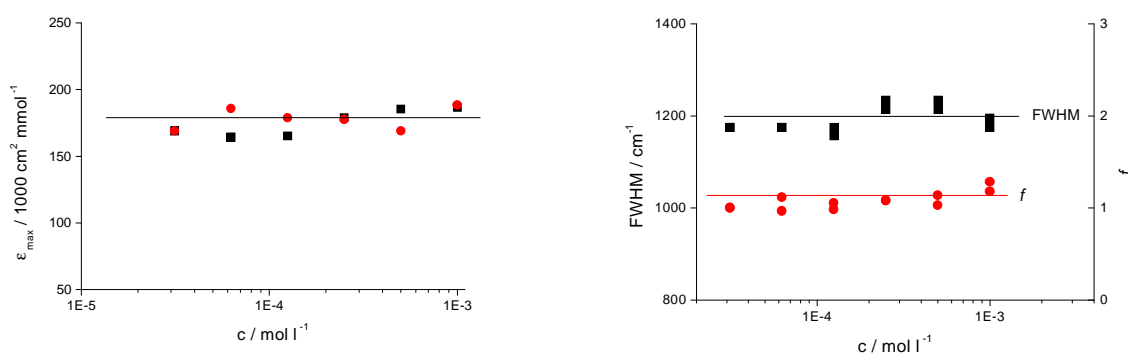


Abbildung 8.9: Molarer Extinktionskoeffizient im Maximum ϵ_{max} des Farbstoffes **C2S4** in DMSO in Abhängigkeit von der Konzentration (linkes Bild). Die Linie gibt den experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten von $185000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$ wieder. Das rechte Bild zeigt die von der Konzentration unabhängigen Werte der Halbwertsbreite FWHM ($1195 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$) und der Oszillatorstärke f (1.08 ± 0.09). Die Linien dienen dabei der Orientierung.

Der molare Extinktionskoeffizient im Maximum (525 nm , 19047 cm^{-1}) liegt bei $185000 \pm 13000 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$, die Halbwertsbreite (FWHM) bei $1195 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$ und die Oszillatorstärke f bei 1.08 ± 0.09 . Alle Werte sind von der Konzentration unabhängig.

Als Nächstes werden die Oszillatorstärke ($f_{(J)}$) und die Halbwertsbreite (FWHM (J)) der langwelligen J-Bande der J-Aggregate des Farbstoffes **C2S4** in 1 mM NaOH , als Vertreter für J-Aggregate mit nur einer J-Bande, gezeigt. Der Konzentrationsbereich wurde so gewählt, dass der Farbstoff vollständig aggregiert ist und keine Monomerabsorption mehr zeigt. Die Sättigungskonzentration von $\epsilon_{\text{max (J)}}$ wurde nicht bestimmt. Es werden pro Konzentration die Mittelwerte aus 3 unterschiedlichen Einwaagen und ihre jeweiligen Fehler dargestellt.

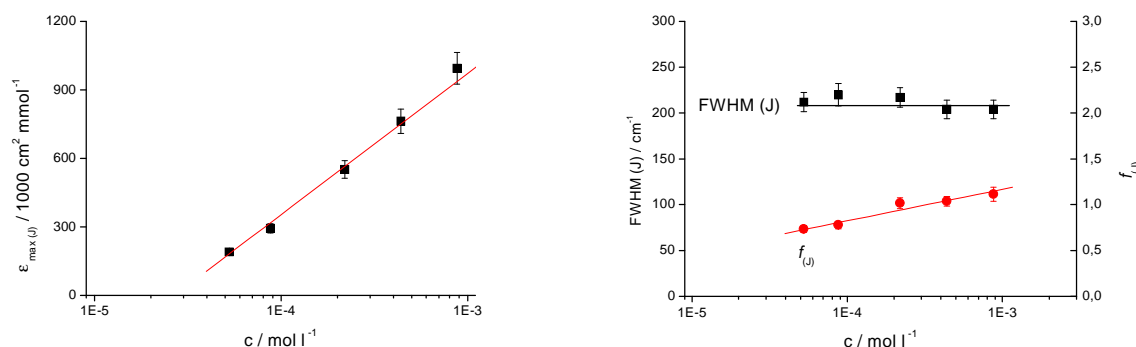


Abbildung 8.10: Molarer Extinktionskoeffizient im Maximum $\epsilon_{\text{max (J)}}$ der langwelligsten J-Bande des Farbstoffes **C2S4** in 1 mM NaOH in Abhängigkeit von der Konzentration (linkes Bild). Die Linie gibt den linearen Fit der experimentell bestimmten Extinktionskoeffizienten an. Das rechte Bild zeigt die von der Konzentration unabhängigen Werte der Halbwertsbreite (FWHM (J)) der langwelligen J-Bande und die konzentrationsabhängigen Werte der Oszillatorstärke $f_{(J)}$. Die Linien dienen dabei der Orientierung.

Wie das linke Bild in Abbildung 8.10 zeigt, ist die molare Extinktion im Maximum gemäss

$$\epsilon_{\text{max (J)}} = 2.83 \times 10^6 + 6.18 \times 10^5 \cdot \log_{10}(c), R^2 = 0.995$$

eine lineare Funktion des Logarithmus der Monomerkonzentration. Bei $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ wird ein Wert von ca. $1 \times 10^6 \text{ cm}^2 / \text{mmol}$ erreicht. Die Halbwertsbreite bleibt über den gesamten Konzentrationsbereich konstant und besitzt einen Wert von $212 \pm 8 \text{ cm}^{-1}$ (rechtes Bild). Die Oszillatorstärke $f_{(J)}$ nimmt demzufolge linear nach

$$f_{(J)} = 2.19 + 0.34 \cdot \log_{10}(c), R^2 = 0.97$$

mit zunehmender Konzentration zu und erreicht bei 1×10^{-3} M den Wert der Oszillatorstärke des Monomers ($f = 1.08$). Damit übereinstimmend wird nach Untersuchungen von Moll [Moll 1995] bei noch höheren Konzentrationen der molare Extinktionskoeffizient im Maximum nicht weiter erhöht. Bei kleineren Konzentrationen liegt die Oszillatorstärke der J-Bande offensichtlich unter dem maximal möglichen Wert. Des weiteren erkennt man aus der Auftragung, dass die Zunahme des molaren Extinktionskoeffizienten nicht etwa durch eine Verschmälerung der Halbwertsbreite zustande kommt, was ebenfalls ihre Erhöhung bewirken sollte.

Im nächsten Schritt werden die Absorptionsspektren der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** als Vertreter mit aufgespaltenem Absorptionsspektren besprochen. Da die Absorptionsspektren bei unterschiedlichen Konzentrationen verschieden sind (siehe Kapitel 2), werden nur dreiban-dige Spektren im Konzentrationsbereich von 1×10^{-5} bis 1×10^{-3} M miteinander verglichen. Ferner sei darauf hingewiesen, dass zur Angabe der Parameter für jede Konzentration eine Kurvenentfaltung mit dem Softwareprogramm PeakSolve (Version 1.05, Galactic Industries Corporation, 1991-1996) durchgeführt wurde. In allen folgenden Abbildungen sind die Mittelwerte aus 3 Messungen und ihre zugehörigen Fehler aufgeführt.

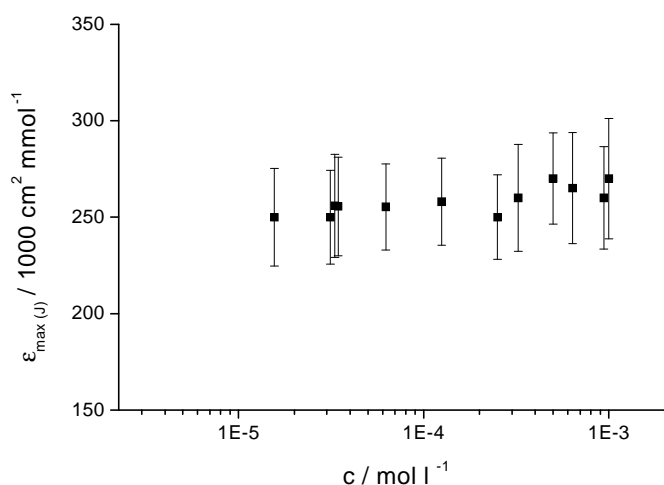


Abbildung 8.11: Molarer Extinktionskoeffizient im Maximum $\epsilon_{\text{max}(J)}$ der langwelligsten J-Bande bei 600 nm des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (Wassermethode) in Abhängigkeit von der Konzentration bei Raumtemperatur.

Wie Abbildung 8.11 zeigt, ist der molare Extinktionskoeffizient im Maximum der langwelligsten J-Bande unabhängig von der Konzentration.

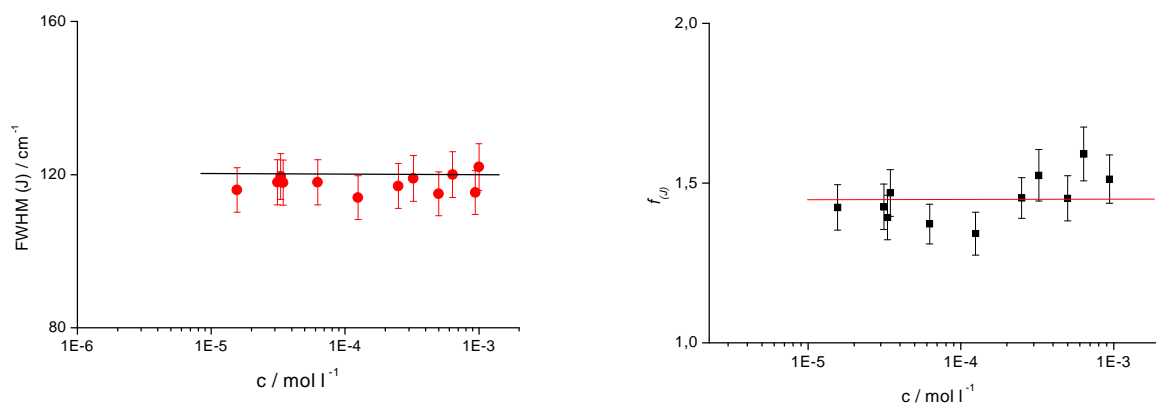


Abbildung 8.12: Das linke Bild zeigt die von der Konzentration unabhängigen Werte der FWHM (J) der langwelligsten Absorptionsbande der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3**. Die Linien dienen dabei der Orientierung. Das rechte Bild zeigt die von der Konzentration unabhängige Oszillatorstärke (f_J) der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3**. Die eingezeichnete Linie ist die Oszillatorstärke f des Monomers von **C8O3** und liegt bei 1.45.

Gleichzeitig ist die Halbwertsbreite der langwelligsten Absorptionsbande konstant mit einem Wert von $119 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 8.12). Die Oszillatorstärke f_J ist ebenfalls von der Konzentration unabhängig und besitzt, anders als bei den J-Aggregaten von **C2S4**, auch bei niedrigen Konzentrationen den Wert des Monomers (1.45). Das spricht für eine sehr starke Kopplung und für ein sofortiges Erreichen des Absorptionsquerschnittes.

Die Verhältnisse beim Aufkonzentrieren (siehe 8.4) sind in Abbildung 8.13 und Abbildung 8.14 dargestellt, wozu eine Probelösung ähnlicher Konzentration wie in Abbildung 8.7, die ein dreibandiges Absorptionsspektrum zeigt, untersucht wurde. Eine $8 \times 10^{-6} \text{ M}$ Stammlösung des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH wurde dazu mit dem monomeren Farbstoff in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) aufkonzentriert (Alkoholmethode). Die Methanolgehalt der Lösung liegt unter 2% (v/v). Um zu klären, inwieweit die Ergebnisse von möglichen Gleichgewichtseinstellungen abhängen, wurden die Lösungen direkt nach der Zugabe (■) und nach 1 Tag (im Dunkeln) (●) absorptionspektroskopisch untersucht.

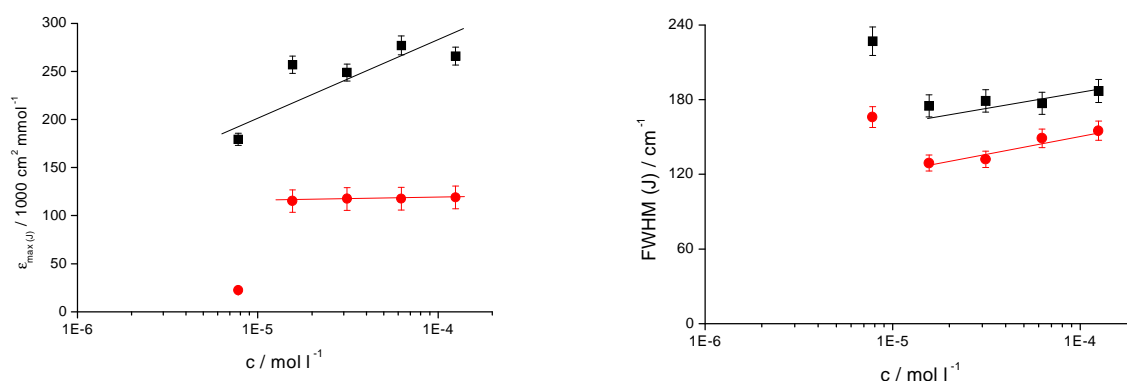


Abbildung 8.13: Entwicklung des molaren Extinktionskoeffizienten im Maximum $\epsilon_{\max(J)}$ der langwelligsten J-Bande bei 600 nm der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** beim Aufkonzentrieren mit Monomer in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) direkt nach der Zugabe (■) und nach 1 Tag (●) (linkes Bild). Das rechte Bild zeigt die Entwicklung der Halbwertsbreite FWHM (J) beim Aufkonzentrieren direkt nach der Zugabe (■) und nach 1 Tag (●). Die Linien dienen der Orientierung.

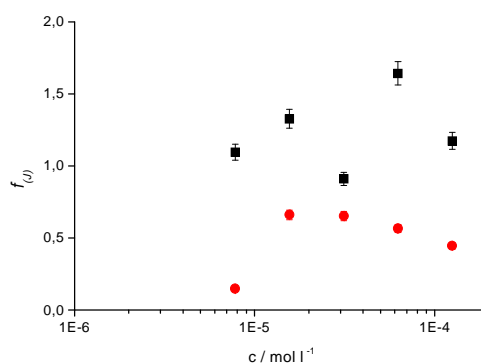


Abbildung 8.14: Entwicklung der Oszillatorstärke $f_{(J)}$ der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** beim Aufkonzentrieren mit Monomer in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) direkt nach der Zugabe (■) und nach 1 Tag (●).

Der molare Extinktionskoeffizient im Maximum $\epsilon_{\max(J)}$ der längstwelligen J-Bande bei 600 nm des Farbstoffes **C8O3** nimmt direkt nach der Zugabe geringfügig zu (■, linkes Bild in Abbildung 8.13). Nach einem Tag (●, linkes Bild in Abbildung 8.13) sinkt der Wert von $\epsilon_{\max(J)}$ auf ungefähr die Hälfte, was mit einer Zerstörung der Aggregatstruktur des Farbstoffes erklärt werden kann. Bei den Halbwertsbreiten (FWHM (J) , ● und ■ im rechten Bild von Abbildung 8.13) ist das gleiche Verhalten zu erkennen. Verglichen mit den Halbwertsbreiten in Abbildung 8.12 (linkes Bild), welche bei 120 cm^{-1} liegen, kann auf eine höhere Unordnung

im Aggregat und somit auf nicht equilibrierte Aggregate geschlossen werden.

In Abbildung 8.15, Abbildung 8.16 und Abbildung 8.17 sind die Parameter des Beispiels aus Abbildung 8.7, der im Abschnitt 8.4 gezeigten Verdünnungs-Aufkonzentrations-Prozedur, dargestellt. Dazu wurde eine nach der Wassermethode hergestellte J-Aggregatlösung mit dreibandigem Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH viermal 1:1 verdünnt. Anschliessend wurde das Farbstoffmonomer in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) unter Rühren mit einem Magnetrührwerk in 1 μ l-Schritten mit Hilfe einer Hamiltonspritze innerhalb von 10 Minuten hinzugegeben bis die Ausgangskonzentration vor der Verdünnung wieder erreicht war. Nach Equilibrierung von 1 Tag wurde nach jeder Zugabe ein Absorptionsspektrum aufgenommen.

Der Wert für $\epsilon_{\max(J)}$ ist bei der ersten Verdünnung relativ konstant (●, Abbildung 8.15), während er bei der ersten Aufkonzentration mit Monomer stark zunimmt (■, Abbildung 8.15). Bei der Verdünnung dieser aufkonzentrierten Lösung nimmt $\epsilon_{\max(J)}$ stark ab (▲, Abbildung 8.15) und zeigt nach der zweiten Aufkonzentration (▼, Abbildung 8.15) den annähernd den Wert der ersten Aufkonzentration.

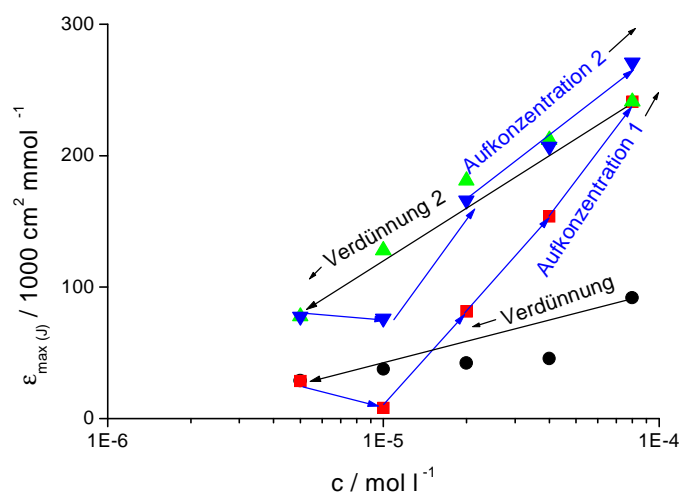


Abbildung 8.15: Entwicklung des molaren Extinktionskoeffizienten im Maximum $\epsilon_{\max(J)}$ der langwelligsten J-Bande bei 600 nm der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** beim Verdünnen (●, Verdünnung) und beim Aufkonzentrieren mit Monomer in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) (■, Aufkonzentration 1). Die aufkonzentrierte Lösung wird wiederum verdünnt (▲, Verdünnung 2) und mit Monomer aufkonzentriert (▼, Aufkonzentration 2). Die Linien dienen der Orientierung.

Die Werte der FWHM (J) (Abbildung 8.16) zeigen dagegen keinen systematischen Zusammenhang und streuen sehr stark im Bereich von $120 - 190 \text{ cm}^{-1}$.

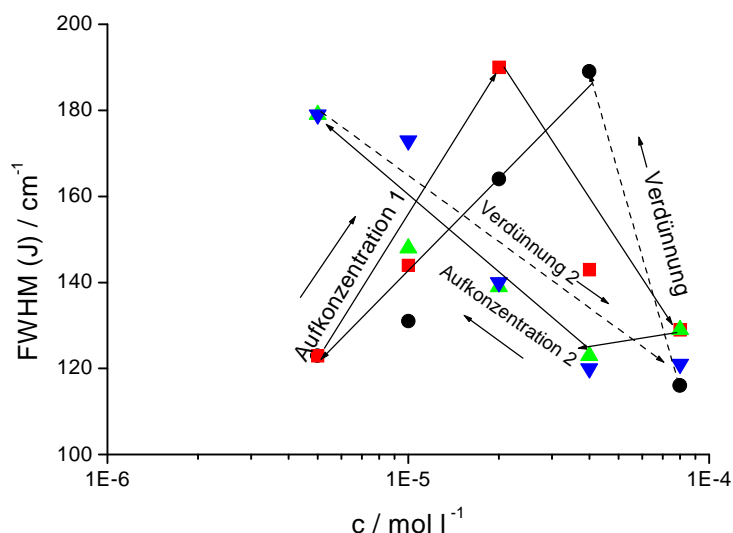


Abbildung 8.16: Entwicklung der Halbwertsbreite (FWHM (J), rechtes Bild) der langwelligsten J-Bande bei 600 nm der J-Aggregate des Farbstoffes C8O3 beim Verdünnen (●, Verdünnung) und beim Aufkonzentrieren mit Monomer in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) (■, Aufkonzentration 1). Die aufkonzentrierte Lösung wird wiederum verdünnt (▲, Verdünnung 2) und mit Monomer aufkonzentriert (▼, Aufkonzentration 2). Die Linien dienen der Orientierung.

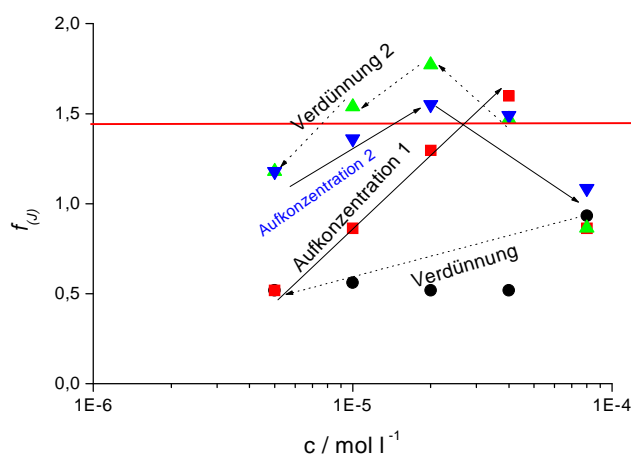


Abbildung 8.17: Entwicklung der Oszillatorstärke $f(J)$ der J-Aggregate des Farbstoffes C8O3 beim Verdünnen (●, Verdünnung) und beim Aufkonzentrieren mit Monomer in MeOH ($c = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$) (■, Aufkonzentration 1). Die aufkonzentrierte Lösung wird wiederum verdünnt (▲, Verdünnung 2) und mit Monomer aufkonzentriert (▼, Aufkonzentration 2). Die Linien dienen der Orientierung. Die in der Abbildung eingezeichnete horizontale Linie entspricht der Oszillatorstärke des Monomers (1.45).

Die Oszillatorstärke $f_{(J)}$ (Abbildung 8.17) zeigt eine ähnliche Streuung der Werte, wie sie bei der Halbwertsbreite bereits gefunden wurde. Die Oszillatorstärke des Monomers wird erst nach der ersten Aufkonzentration erreicht.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei der Verdünnungs-Aufkonzentrationsprozedur ähnliche Tendenzen auftreten, wie sie bei der Konzentrationsabhängigkeit der reinen J-Aggregate von **C8O3** gefunden wurden. Unterschiede ergeben sich in der stärkeren Streuung der Parameter. Eine plausible Erklärung für die beobachteten Effekte wäre die Annahme, dass es sich bei der Aufkonzentrationsprozedur um ein Nichtgleichgewicht zwischen monomeren Farbstoffmolekülen und bereits vorhandenen J-Aggregaten handelt, welches in bisher nicht kontrollierbarer Weise von der Konzentration und der Aggregatgrösse abhängt.

8.5 Temperaturabhängigkeit der J-Aggregate des Farbstoffes C8O3

Hinweise auf die Stabilität der chiralen J-Aggregate von **C8O3** können durch die Temperaturabhängigkeit der Absorptions- und CD-Spektren gewonnen werden.

Die J-Aggregate des **C2S4** (TDBC) zeigen mit steigender Temperatur eine Abnahme des maximalen molaren Extinktionskoeffizienten der J-Bande gleichzeitig mit einer Zunahme der Monomerabsorption bei steigender Temperatur [Makio 1980]. Das heisst, es handelt sich um ein normales thermodynamisches Gleichgewicht, bei dem die Monomere bei Abnahme der Temperatur reversibel wieder zu J-Aggregaten zusammenlagern.

Abbildung 8.18 zeigt die Temperaturabhängigkeit einer 3.75×10^{-6} M nach der Wassermethode hergestellten J-Aggregatlösung mit dreibandigem Absorptionsspektrum des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH. Die Probe wurde für jede Temperatur jeweils 10 Minuten unter Rühren temperiert. Mit Hilfe eines Temperaturfühlers wurde die Temperatur in der Küvette gemessen. Da der Farbstoff bei 323 K ausflockt, wurden nur die Spektren im Temperaturbereich von 288 – 313 K aufgenommen und auf eine CD-spektroskopische Charakterisierung dieser Lösung verzichtet.

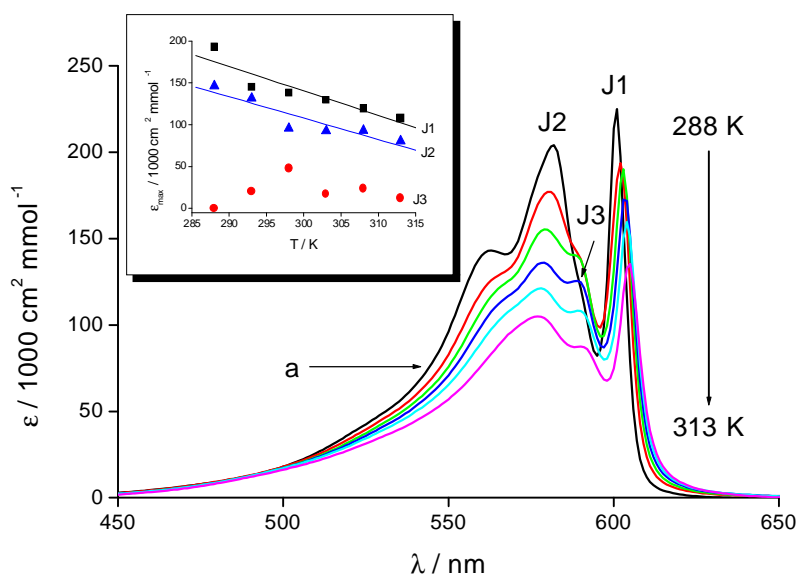


Abbildung 8.18: Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren einer $3,75 \times 10^{-6}$ M Lösung der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in NaOH von 15 – 40 °C (288 – 333 K). Im Inset ist die Temperaturabhängigkeit der molaren Extinktionskoeffizienten im Maximum der langwelligen J-Banden J1, J2 und J3 gezeigt.

Bei 15 °C (288 K) ist das typische J-Aggregatspektrum mit drei zum Monomer rotverschobenen J-Banden bei 562 (17794 cm^{-1}), 583 (17153 cm^{-1} , J2) und 600 (16667 cm^{-1} , J1) nm zu erkennen (a, Abbildung 8.18). Mit zunehmender Temperatur wächst intermediär eine neue Bande bei 590 nm^{xv} (16949 cm^{-1} , J3) heraus, zusammen mit einem Rückgang der Absorptionsbande bei 583 nm. Die langwellige Absorptionsbande wird mit zunehmender Temperatur von 600 auf 605 nm (16529 cm^{-1}) verschoben^{xv}, wobei der molare Extinktionskoeffizient im Maximum der langwelligen Banden J1 und J3 linear mit zunehmender Temperatur abnimmt, was im Inset in Abbildung 8.18 dargestellt ist. Gleichzeitig nimmt J2 bis zu einer Temperatur von 298 K zu, um dann auf einen konstanten Wert abzunehmen. Über dem gesamten Temperaturbereich bleibt die Monomerkonzentration (520 nm) konstant.

^{xv} nach Kurvenentfaltung mit dem Softwareprogramm PeakSolve (Version 1.05, Galactic Industries Corporation, 1991-1996)

In Abbildung 8.19 ist als Beispiel die qualitative Kurvenentfaltung des Absorptionsspektrums der **C8O3** J-Aggregate bei 313 K gezeigt.

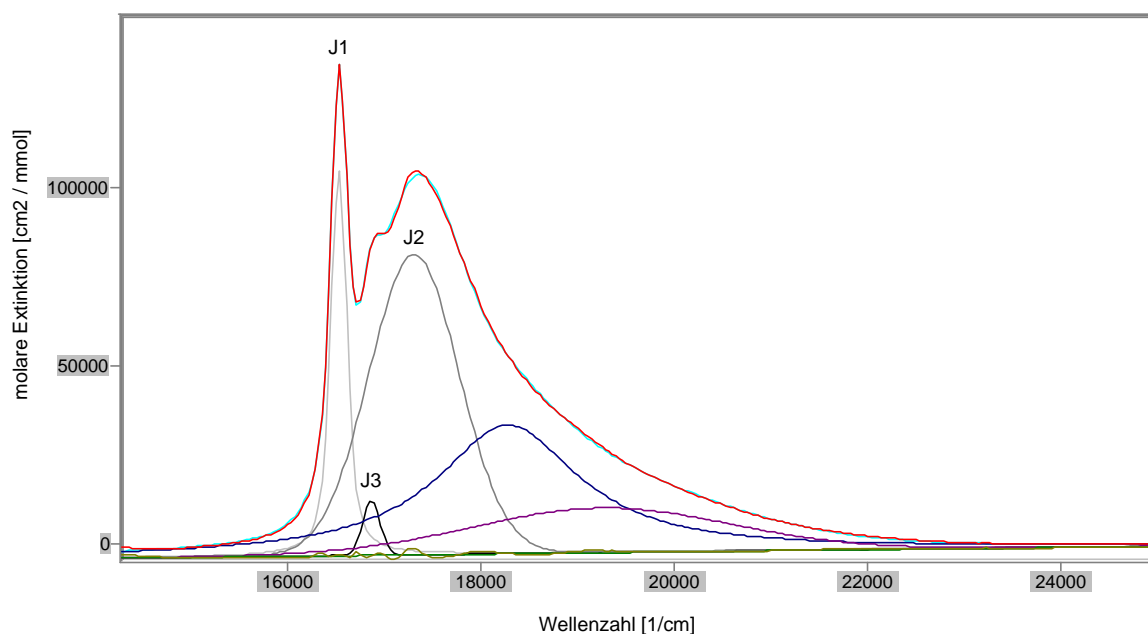


Abbildung 8.19: Kurvenentfaltung des Absorptionsspektrums der **C8O3** J-Aggregate ($c = 3.75 \times 10^{-6} \text{ M}$, Wassermethode) bei 313 K.

Die unterschiedlichen Aggregatspektren deuten auf unterschiedliche Strukturen hin. Bei den J-Aggregaten von **C8O3** ist eine Abnahme der langwelligen J-Bande zu verzeichnen, wogegen die Monomerabsorption fast konstant bleibt.

Die fehlende Zunahme der Monomerkonzentration bei Erhöhung der Temperatur stützt die Annahme, dass es sich bei den chiralen Superhelices um sehr stabile Aggregate, also um ein thermodynamisches Ungleichgewicht handelt.

Zum Vergleich wurde die Temperaturabhängigkeit der Absorptions- und CD-Spektren einer nach der Alkoholmethode präparierten J-Aggregatlösung mit dreibandigem Absorptionsspektrum untersucht. Da laut Cryo-TEM durch Alkoholzusatz kleinere Aggregate gebildet werden,

sollten diese durch Temperaturerhöhung nicht ausfallen. Dazu wurde eine 4.8×10^{-6} M (2% EtOH (v/v)) nach der Alkoholmethode hergestellten wässrigen J-Aggregatlösung von **C8O3** untersucht (Abbildung 8.20).

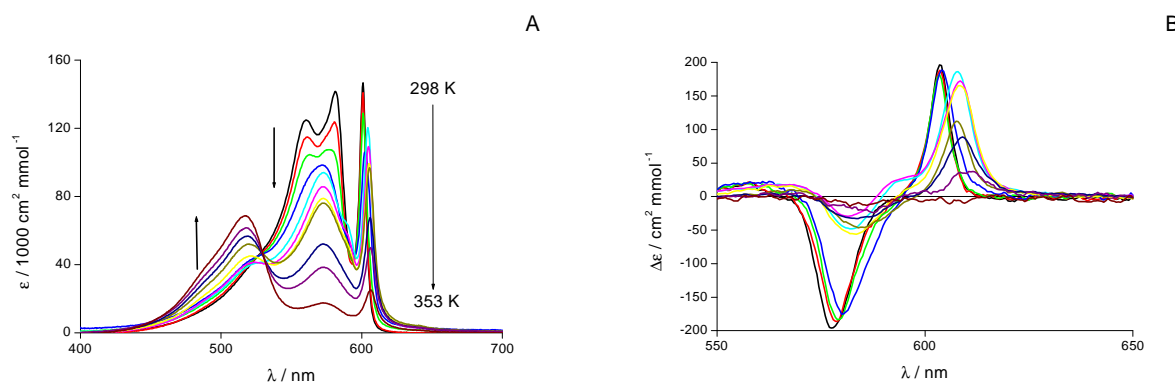


Abbildung 8.20: Temperaturabhängigkeit der Absorptions- (A) und CD-Spektren (B) einer 4.8×10^{-6} M Lösung der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in NaOH (2% EtOH (v/v), Alkoholmethode) von 25 – 80 °C (298-353 K).

Anders als bei den nach der Wassermethode gewonnenen Superhelices steigt die Monomerabsorption der nach der Alkoholmethode präparierten J-Aggregaten bei 517 nm durch Temperaturerhöhung an. Wie in Abbildung 8.20 gezeigt ist, nimmt die langwellige J-Bande mit zunehmender Temperatur ab und wird dabei von 600 nach 607 nm rotverschoben. Die Absorptionsbanden bei 562 und 583 nm verschwinden, wobei eine neue Absorptionsbande bei 572 nm gebildet wird. Diese Absorptionsspektren entsprechen den zweibandigen Aggregaten, die auch durch Steuerung des Alkoholgehaltes hergestellt werden können. Anders als die Superhelices fallen diese Aggregate durch Temperaturerhöhung nicht aus. Beim Abkühlen der zweibandigen Aggregate werden reproduzierbar wieder dreibandige J-Aggregate gebildet. Dies bestätigt, genauso wie die Cryo-TEM Aufnahmen, dass **C8O3** J-Aggregate, die durch die Alkoholmethode generiert werden, kleinere chirale Partikel bilden, die eine thermodynamische Gleichge-

wichtseinstellung ermöglichen. Die CD-Spektren zeigen dieselbe Temperaturabhängigkeit. Bei Temperaturerhöhung sinkt die CD-Amplitude A (1. Cotton-Effekt – 2. Cotton-Effekt, siehe Abschnitt 5.2.3.1), wobei der langwellige positive Cotton-Effekt von 603 auf 611 nm rotverschoben wird. In Abbildung 8.21 ist die Abhängigkeit der CD-Amplitude A und des molaren Extinktionskoeffizienten im Maximum der langwelligen J-Bande von der Temperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der CD-Spektren besteht aus zwei Stufen (I und II in Abbildung 8.21). Unterhalb von 320 K ist eine leichte Abnahme der CD-Amplitude A zu sehen (Stufe I), bevor oberhalb 320 K (Stufe II) die Amplitude A deutlich abnimmt. Im Gegensatz dazu nimmt die molare Extinktion im Maximum der langwelligen J-Bande kontinuierlich mit der Temperatur ab.

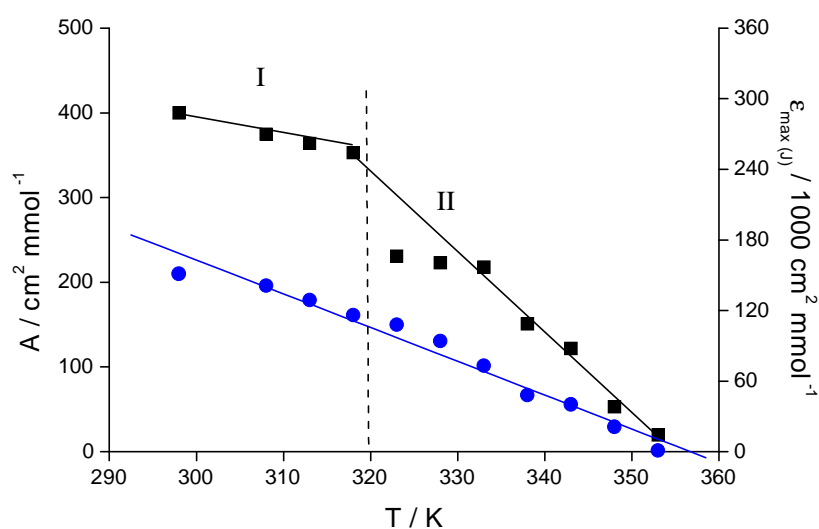


Abbildung 8.21: Temperaturabhängigkeit der CD-Amplitude A (■) und des molaren Extinktionskoeffizienten im Maximum der langwelligen J-Bande (●) der J-Aggregate von **C8O3** in wässriger NaOH ($c = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$, 2% EtOH (v/v), Alkoholmethode).

Dieses Temperaturverhalten ähnelt den von *De Rossi* durchgeführten Untersuchungen an 2-bandigen **C8O3** J-Aggregaten [De Rossi 1996]. Er fand in Analogie, dass die Temperaturabhängigkeit der CD-Spektren aus zwei Stufen besteht. Unterhalb 320 K bleibt die CD-Amplitude A etwa konstant, bevor oberhalb 320 K eine deutliche Abnahme einsetzt. Der molare Extinktionskoeffizient im Maximum nimmt dagegen kontinuierlich mit der Temperatur ab.

Das Verhalten der CD-Amplitude A in Abbildung 8.21 kann in Analogie zu *DeRossi* folgendermassen erklärt werden: Bei Erhöhung der Temperatur werden zuerst die racemischen Aggregate aufgelöst (Stufe I), die eine geringere Stabilität als die enantiomerenreinen Aggregate besitzen [Wilson 1975]. Die CD-Amplitude nimmt leicht ab, wogegen die Absorption kontinuierlich abnimmt. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur werden auch die enantiomerenreinen Aggregate aufgelöst, wobei die CD-Amplitude und die Absorption gleichermassen verringert werden (Stufe II).

In Cryo-TEM Aufnahmen von, nach der Alkoholmethode präparierten, 2-bandigen **C8O3** Aggregaten werden keine Strukturen gefunden. Die nach der Alkoholmethode präparierten J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH bilden daher kleinere Aggregate.

Hinweise auf die Grössenverteilung der 2-bandigen und 3-bandigen Aggregate geben auch Filtrationsexperimente. Die kleinen Aggregate (2-bandiges Absorptionsspektrum) können vollständig durch einen Nylonfilter (2 μm) filtriert werden, wogegen die Superhelices (3-bandige Absorptionsspektren) vollständig zurückgehalten werden. Erst bei Porengrössen von 10 μm und grösser passieren auch die grossen Aggregate das Filter.

Abbildung 8.22 zeigt die zweibandigen Absorptions- und CD-Spektren des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH ($c = 2.2 \times 10^{-7}$ M, 10% EtOH (v/v), Alkoholmethode) in Abhängigkeit von der Temperatur.

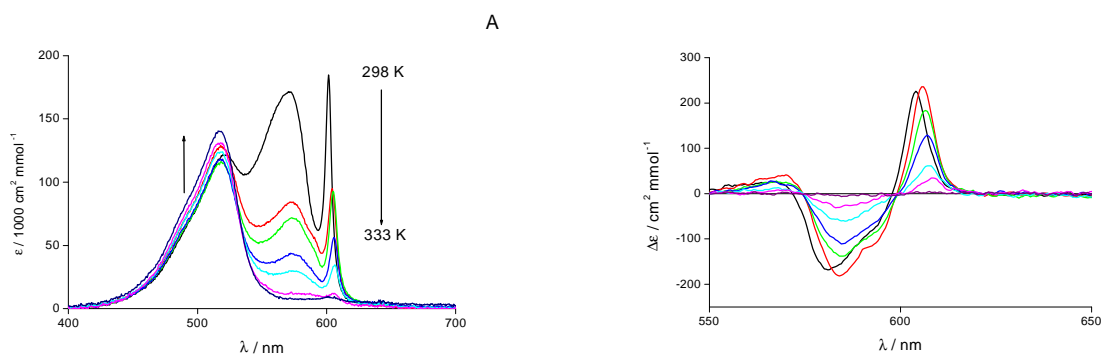


Abbildung 8.22: Temperaturabhängigkeit der Absorptions- (A) und CD-Spektren (B) einer 2.2×10^{-7} M Lösung der J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** in wässriger NaOH (10% EtOH (v/v), Alkoholmethode) von 25 – 60 °C (298–333 K).

Die Spektren zeigen zwei rotverschobene J-Banden bei 572 und 601 nm und eine Monomerabsorption bei 517 nm. Durch Temperaturerhöhung steigt die Monomerabsorption, wogegen der molare Extinktionskoeffizient im Maximum der langwelligen J-Bande sinkt. Die Absorption wird dabei von 601 auf 606 nm verschoben. Das gleiche Verhalten ist in den CD-Spektren zu erkennen, wobei der langwellige positive Cotton-Effekt von 604 auf 608 nm verschoben wird und die CD-Amplitude sinkt. Die Auftragung der CD-Amplitude A (■) und des molaren Extinktionskoeffizienten im Maximum der langwelligen J-Bande (●) in Abbildung 8.23 zeigt, dass beide Komponenten kontinuierlich mit der Temperatur abnehmen. In der Auftragung sind keine Stufen zu erkennen, so dass davon ausgegangen werden muss, dass wenige racemische J-Aggregate vorliegen. Beim Abkühlen werden reproduzierbar zweibandige Aggregatspektren erhalten.

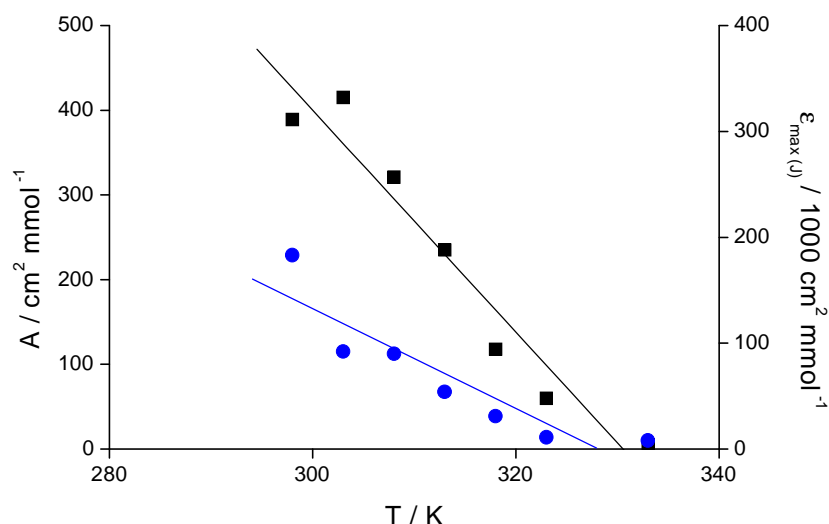


Abbildung 8.23: Temperaturabhängigkeit der CD-Amplitude A (■) und des maximalen molaren Extinktionskoeffizienten der langwelligen J-Bande (●) der zweibandigen J-Aggregate von **C8O3** in wässriger NaOH ($c = 2.2 \times 10^{-7} \text{ M}$, 10% EtOH (v/v), Alkoholmethode).

8.6 Untersuchung von äusseren mechanischen Einflüssen auf die chiralen J-Aggregate

Wie bereits in Abschnitt 8.1 erwähnt, konnte *Kondepudi* zeigen, dass beim Rühren einer NaClO₃-Lösung in jedem Ansatz nur eine enantiomorphe Form dominiert, wobei aber keine systematische Bevorzugung einer der beiden enantiomorphen Formen auftrat. In einigen Ansätzen überwogen die rechtsdrehenden und anderen die linksdrehenden Kristalle [Kondepudi 1990].

Honda und *Hada* zeigten, dass das CD-Signal von **PIC**-Aggregaten mit der Rührrichtung [Honda 1976] korreliert. *Nordén* konnte zeigen, dass diese Effekte aber auf linearen Dichroismus zurückzuführen sind [Nordén 1977]. *Rubires* fand einen durch Rühren induzierten Circular dichroismus bei wasserlöslichen Porphyrinen, der aber nicht mit der Rührrichtung korreliert [Rubires 1999]. Daher sollte untersucht werden, ob äussere mechanische Einflüsse Auswirkungen auf das Vorzeichen des CD-Couplets der J-Aggregate des Farbstoffes **C803** besitzen.

Für die Rührversuche wurde ein Minimagetrührer CUV-O-STIR (Modell 333, Fa. Hellma) verwendet, der es erlaubt, Rührversuche in der Küvette im und gegen den Uhrzeigersinn durchzuführen. Die Drehzahl betrug bei allen Versuchen 1400 U/min.

Zuerst wurde eine nach der Wassermethode hergestellte 2.8×10^{-5} M **C803** J-Aggregatlösung mit positivem CD-Couplet im und gegen den Uhrzeigersinn einen Tag gerührt. Die CD-Spektren zeigten unabhängig von der Rührrichtung für beide Lösungen das gleiche Vorzeichen des CD. Daher wurde eine nach der Wassermethode hergestellte 2.8×10^{-4} M Lösung der J-Aggregate des Farbstoffes **C803** in 10 mM wässriger NaOH während des Lösungsvorgangs 2 Tage bei 1400 U/min im Uhrzeigersinn gerührt. Eine andere Lösung gleicher Konzentration wurde gegen den Uhrzeigersinn gerührt. Bei beiden Lösungen wurde jeweils die gleichen Vorzeichen des CD-Couplets gemessen. Um die Experimente statistisch abzusichern, wurden jeweils 10 Versuche durchgeführt.

Um den Einfluss des Rührens am Beginn der Aggregation zu untersuchen, wurde das in Ethanol gelöste Monomer ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) in 1 µl Schritten mit Hilfe einer Hamilton-Spritze zu 10 mM wässriger NaOH während des Rührens zugegeben. Eine Lösung wurde im und eine

gegen den Uhrzeigersinn gerührt. Auch hier zeigte die CD-Spektroskopie keinen Einfluss des Rührens auf das Vorzeichen der chiralen J-Aggregate von **C8O3**.

Um den Einfluss von Ultraschall auf die J-Aggregate zu überprüfen, wurde das Ultraschallgerät Transsonic T 570 der Fa. Elma verwendet. Für unterschiedliche Beschallungszeiten (1 min – 20 min) wurden jeweils die CD- und Absorptionsspektren der J-Aggregate von **C8O3** aufgenommen. Bei bereits vorliegenden J-Aggregaten ($c = 2.5 \times 10^{-5}$ M, Wassermethode) und bei Untersuchungen am Beginn der Aggregation ($c = 1 \times 10^{-7}$ M, 0.2% EtOH (v/v), Alkoholmethode) konnten keine Einflüsse des Ultraschalls auf das Vorzeichen der CD-Amplitude festgestellt werden.

8.7 Einfluss von optisch aktiven Anionen auf das Vorzeichen des CD-Signals

Wie bereits erwähnt (Abschnitt 8.1), entstehen durch Kombination von Cyaninfarbstoffkationen mit optisch aktiven Anionen, wie D- und L-Tartrat, optisch aktive J-Aggregate [Daltrozzo 1974, Honda 1977, Mason 1964]. Dabei wurden induzierte CD-Signale durch Zusatz von gesättigten D- und L-Tartratlösungen zu einer J-Aggregatlösung des Pseudoisocyanins (**PIC**) erhalten [Daltrozzo 1974, Nordén 1977]. Vor kurzem beschrieben *Oda et al.* den Einfluss von D- und L-Tartrat-Anionen auf die supramolekulare Struktur von kationischen Zwillingsensiden (Abbildung 8.24).

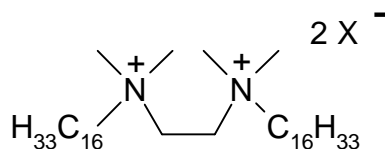


Abbildung 8.24: Kationisches Zwillingsensid mit D- oder L-Tartrat als Gegenionen (2X^-).

Dabei entstehen durch Zusatz von L-Tartrat ausschliesslich rechtsgängige, durch Zusatz von D-Tartrat dagegen linksgängige Helices [Oda 1998]. Desweiteren fanden sie, dass die Ver-

drilling und die Ganghöhe durch unterschiedliche Mischungsverhältnisse zwischen optisch aktiven Anionen und Zwillingsiden gesteuert werden kann [Oda 1999].

Es war daher naheliegend, die Händigkeit der **C8O3** J-Aggregate durch Zusatz von D- und L-Tartratlösungen zu steuern. Der Zusatz von 50% (v/v) einer gesättigten Tartrat-Lösung in 10 mM NaOH zu den nach der Wassermethode hergestellten Superhelices des Farbstoffes **C8O3** führt zum Aussalzen der J-Aggregate. Das Vorzeichen des CD-Couplets konnte daher nicht beeinflusst werden. Die aus 10 mM wässriger NaOH generierten Superhelices sind so stabil, dass eine Neuordnung aller Moleküle, die ein verändertes CD-Signal ergeben würde, nicht möglich ist. Die Energiebarriere für eine Auflösung und Neubildung der J-Aggregate ist zu hoch, so dass die einmal gebildete Struktur erhalten bleibt. Es musste daher gewährleistet sein, dass das Tartrat schon am Beginn der Aggregation vorhanden ist.

Um dies zu erreichen, wurde der monomer in Ethanol gelöste Farbstoff zu einer gesättigten Tartratlösung in 10 mM NaOH zugegeben. Auch diese Präparation führt zum Aussalzen des Farbstoffes. Um dennoch den Einfluss der optisch aktiven Tartrate auf das Vorzeichen des CD-Couplets zu untersuchen, wurde der ausgefallene Farbstoff durch einen 22 µm Nylonfilter (Magna Nylon Filter der Firma Micron Separations Inc.) filtriert und mit ca. 20 ml H₂O_{bidest} gewaschen, um überschüssiges Tartrat auszuwaschen. Darauf wird der Farbstoff vom Filter entfernt und mit Hilfe von 10 mM wässriger NaOH und Behandlung im Ultraschall in Lösung gebracht. Diese Methode führt nicht zur vollständigen Auflösung der umgewandelten Aggregate, so dass absorptions- und circular dichroitische Messungen durchgeführt werden konnten. In Abbildung 8.25 sind die Absorptionsspektren (A) und CD-Spektren (B) der J-Aggregate von **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (a) und die durch D-Tartrat umgewandelten J-Aggregate gezeigt (b).

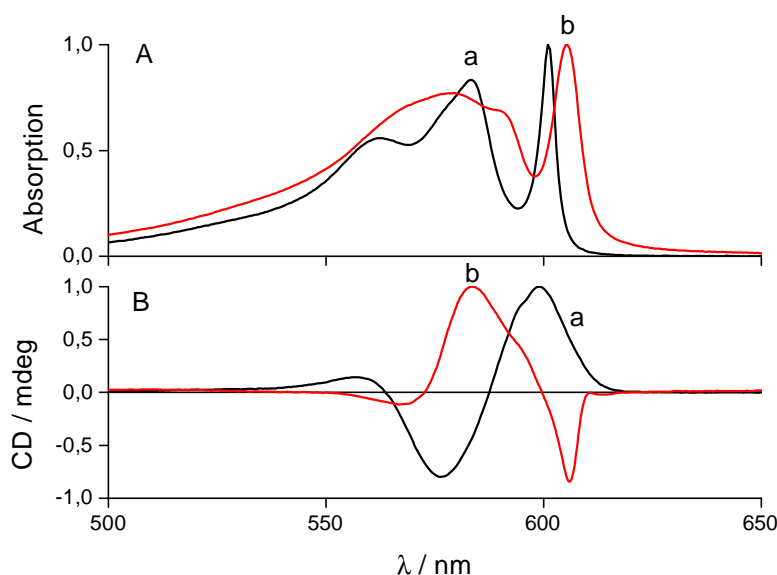


Abbildung 8.25: Absorptions (A)- und CD-Spektren (B) der chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** (a) und der mit Hilfe von D-Tartrat umgewandelten J-Aggregate (b) bei Raumtemperatur.

Die Abbildung zeigt, dass mit Hilfe von D-(+)-Tartrat das üblicherweise positive Vorzeichen des CD-Couplets umgedreht werden kann. Das Absorptionsmaximum und der negative Cotton-Effekt der langwelligen J-Bande ist im Vergleich zu den reinen **C8O3** J-Aggregaten (a) um 6 nm rotverschoben. Offensichtlich ändert sich durch die hohe Salzkonzentration die Dielektrizitätskonstante. Da gezielt ein negatives CD-Couplet erzeugt werden sollte, wurde auf die Umwandlung der Aggregate mit Hilfe von L-Tartrat verzichtet.

Desweiteren wurden analoge Experimente mit Hilfe von (+)- und (-)- Ephedrinhydrochlorid durchgeführt. Dazu wurden zwei Gläschen mit jeweils einer gesättigten (+)- und (-)- Ephedrinhydrochloridlösung in Wasser 24 Stunden konditioniert. Die Gläschen wurden danach mit destilliertem Wasser und Ethanol gewaschen, getrocknet und mit 10 mM wässriger NaOH Lösung befüllt. In die NaOH-Lösung wurde der monomer in Ethanol gelöste Farbstoffe **C8O3** ($c = 1 \times 10^{-3}$ M) gegeben, um Aggregate zu erzeugen (Endkonzentration: $c = 2.5 \times 10^{-5}$, 2% EtOH (v/v), Alkoholmethode). Die CD-Spektren zeigen für beide Lösungen ein positives CD-Signal.

Gelegentlich wurde auch nach 1 Tag eine Umwandlung der durch D-Tartrat induzierten, negativen CD-Signale in positive CD-Couplets beobachtet.

Im Gegensatz zu den vorher publizierten Ergebnissen von *De Rossi et al.* [De Rossi 1996], wo durch Zugabe von D- und L-Tartrat zu bereits aggregierten **C8O3** J-Aggregaten das Vorzeichen des CD-Couplets umgedreht werden konnte, zeigt der nachträgliche Zusatz der optisch aktiven Tartrate zu den optisch aktiven Aggregaten keinen Einfluss auf das Vorzeichen des CD-Couplets. Ein möglicher Grund könnten die nicht zu identifizierenden Verunreinigungen in dem von *De Rossi* verwendeten Farbstoff sein. Falls durch diese Verunreinigungen noch kleinere Aggregate als bei der Alkoholmethode entstehen, könnte die Beeinflussung und Umordnung der nur aus wenigen Molekülen bestehenden Aggregate durch Tartrat weniger Energie in Anspruch nehmen. Um ähnliche Verhältnisse zu simulieren, wurde der reine Farbstoff **C8O3** mit 70% Ausgangsprodukt (Abbildung 2.2) gemischt und mit D- und L-Tartrat versetzt, wobei trotzdem kein Einfluss auf das Vorzeichen des CD-Couplets gefunden wurde.

8.8 Beeinflussung der Helixhändigkeit durch Abkühlen

Die Händigkeit von Aggregaten aus chiralen Polythiophenkettensystemen kann durch die Abkühlgeschwindigkeit gesteuert werden. Durch schnelles Abkühlen wird eine rechtshändige, durch langsames Abkühlen eine linkshändige Helix gebildet [Bouman 1995, Rowan 1998]. Durch langsames Abkühlen wird die thermodynamisch stabile Form gebildet, wogegen durch schnelles Abkühlen die kinetisch bevorzugte, metastabile Form „eingefroren“ wird.

In Anlehnung an diese Versuche wurde eine 3-bandige nach der Alkoholmethode hergestellte 3×10^{-6} M J-Aggregatlösung des Farbstoffes **C8O3** in 10 mM wässriger NaOH (2% EtOH (v/v)) erwärmt bis nur noch Monomere und daher kein CD-Signal mehr nachweisbar sind. Vor der Erwärmung der Lösung wurde die Händigkeit der Aggregate mit dem CD-Spektrometer überprüft. Anschliessend wurde die Lösung verschiedenen Abkühlungsprozeduren unterworfen. Um eine statistische Absicherung der Experimente zu erhalten, wurde jeder Versuch 10 mal mit unterschiedlichen Lösungen gleicher Konzentration durchgeführt.

In einer ersten Serie wurde die auf 80 °C erhitzte Lösung mit einem Thermostaten langsam auf 25 °C abgekühlt (Abkühlgeschwindigkeit: 0.5 K/min). Stets wurde die gleiche Händigkeit der Helix gefunden. Die gleichen Ergebnisse erhält man, wenn man die heisse Monomerlösung im Dunkeln, ohne zu thermostatisieren, auf Raumtemperatur abkühlen lässt.

Um den Einfluss des schnellen Abkühlens zu untersuchen, wurde in einer zweiten Serie die erhitzte Lösung sofort nach der CD- und Absorptionsmessung in ein Eiswasserbad (0 °C) überführt und nach dem Abkühlen absorptions- und CD-spektroskopisch untersucht. Auch das sofortige Abkühlen und Temperieren auf 25 °C hat keinen Einfluss auf die Helixrichtung.

Wie bereits bei den Untersuchungen zur Paritätserhaltung wurden auch hier nur positive CD-Couplets detektiert, obwohl die Chiralitätsinformation in der Superhelix durch das Erhitzen bis zur Monomerabsorption verloren geht. Beim Abkühlen sollte aber die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von recht- oder linkshändigen Helices gleich gross sein.

8.9 Diskussion

Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt (Abbildung 3.4) liegen im Kristall die Farbstoffmoleküle zu 50% als Racemat einer rechts- und linksverdrillten, sowie zu 50% in einer ebenen Konfiguration vor. Die Verdrillung wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken bewirkt. Die verdrillten Moleküle dienen dabei offensichtlich als Primärbausteine für die links- oder rechtshändigen Einzelstränge. Die ebenen Moleküle bilden zusätzlich intermolekulare Wasserstoffbrücken. Das Vorliegen von verdrillten und ebenen Molekülen im Kristall beweist, dass die möglichen Konformationen in Lösung sehr leicht ineinander umwandelbar sind und sich somit den erforderlichen sterischen Bedingungen anpassen können. Beim Aufbau der Einzelstränge wirkt offensichtlich ein erster zufällig gebildeter helicaler Keim als Matrix für alle weiteren Moleküle. Eine Möglichkeit zur Erklärung der Symmetriebrechung beim Aufbau der J-Aggregate (des Enantiomerenüberschusses) wäre der Einfluss einer äusseren chiralen Störung. Während der ersten Keimbildung könnte die Händigkeit des Einzelstranges durch ein enantiomeres Molekül beeinflusst und damit die Händigkeit eingefroren werden. Die Aggregate würden nun in der vorgegebenen Struktur wachsen. Diese Möglichkeit konnte durch die

Untersuchungen über den Einfluss von optisch aktiven Anionen weitgehend ausgeschlossen werden. Zwar lässt sich mit Hilfe von D-Tartrat das Vorzeichen des CD-Couplets umdrehen, wobei aber ein grosser Überschuss an Tartrat verwendet werden muss (ca. 400000:1). Bei anderen chiralen Störmolekülen ((+)- und (-)-Ephedrinhydrochlorid) wird trotzdem nur ein positives CD-Couplet detektiert.

Bei den nach der Wassermethode hergestellten Superhelices wäre es aufgrund ihrer Darstellungsweise denkbar, dass sich an der Kristalloberfläche der Probe zufälligerweise ein Enantiomer des im Kristall vorhandenen Racemats angereichert hat, denn der Farbstoff steht während des Lösevorgangs in direktem Kontakt mit dem Lösungsmittel. In diesem Fall können kleine Primärkeime von den Oberflächenmolekülen gebildet werden, welche die Händigkeit auf die Morphology der Aggregate übertragen würden. Dem widerspricht allerdings, dass auch bei der Darstellung der Helices durch die Alkoholmethode, in der zunächst alle Moleküle achiral monomer gelöst vorliegen, zu 100% positive Couplets gefunden werden.

Eine weitere Möglichkeit könnte schliesslich eine geringe Energiedifferenz zwischen beiden Enantiomeren sein, die die Bildung eines Enantiomers bevorzugt. Eine derartige „Paritätsverletzende Energiedifferenz“ (PVED) wurde bei der Konformation der natürlichen L-Aminosäuren in Lösung nachgewiesen. Danach sollen L-Aminosäuren einen um 10^{-14} J/mol geringeren Energieinhalt als die D-Aminosäuren besitzen [Mason 1983, Tranter 1985].

8.10 Zusammenfassung

Es wurde versucht, die Höhe des Enantiomerenüberschusses und das Vorzeichen des CD-Couplets der spontan, aus achiralen Molekülen gebildeten, chiralen supramolekularen J-Aggregate des Farbstoffes **C8O3** durch unterschiedliche Methoden zu steuern, welche statistischen Schwankungen unterliegen. Die Variation des Monomerlösungsmittels zeigt keinen Einfluss auf das Enantiomerenverhältnis. Mit Hilfe der Verdünnungs-Aufkonzentrations-Methode konnte eine Verdoppelung der CD-Amplitude erreicht werden. Die Untersuchung der Parameter der Monomer- und J-Absorptionsbanden von **C2S4** und **C8O3** zeigt, dass es unter bestimmten Umständen dabei wahrscheinlich um ein Nichtgleichgewicht zwischen Monomeren Farbstoffmolekülen und bereits vorhandenen J-Aggregaten handelt, welches von der Konzentration

ration der Farbstofflösung und der Aggregatgrösse abhängt.

Die nach der Wassermethode hergestellten Superhelices sind äusserst stabil, wie Temperaturuntersuchungen, sowie die Einflüsse von optisch aktiven Anionen auf das Vorzeichen des Circular dichroismus zeigen.

Die Temperaturabhängigkeit der Absorptions- und CD-Spektren der nach der Alkoholmethode hergestellten, kleineren J-Aggregate von **C8O3** zeigt, dass das Temperaturverhalten aus 2 Stufen besteht. In der ersten Stufe werden die racemischen Aggregate aufgelöst, wogegen in der zweiten Stufe schliesslich die enantiomerenreinen Aggregate aufgelöst werden.

Durch unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten konnte keine Helixinversion beobachtet werden.

Die Untersuchungen zur Erhaltung der Parität ergaben in nahezu 100% der Fälle ein positives CD-Couplet.

Das Problem der Symmetriebrechung bei der bevorzugten Bildung von positiven Couplets konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gelöst werden.

8.11 Literatur

Asakura 1997: K. Asakura, K. Kobayashi, Y. Mizusawa, T. Ozawa, T. Miura, A. Tanaka, Y. Kushibe und S. Osanai, *Recent Res. Devel In Pure & Applied Chem.* **1997**, 1, 123

Avalos 1998: M. Avalos, R. Babiano, P. Cintas, J. L. Jiménez, J. C. Palacios, und L. D. Barron, *Chem. Rev.* **1998**, 98 (7), 2392

Bailey 1998: J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Ménard, M. Tamura, *Science* **1998**, 281, 672

Bonner 1991: W. A. Bonner, *Origins Life Evol. Biosphere* **1991**, 21, 59

Bonner 2000: W. A. Bonner, *Chirality* **2000**, 12 (3), 114

Bouman 1995: M. M. Bouman, E. W. Meijer, *Adv. Mater.* **1995**, 7, 385

Buß 1991: V. Buß, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 889

Buß 1992: V. Buß, C. Reichardt, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1636

Calvin 1969: M. Calvin, *Chemical Evolution*, Oxford, Oxford University Press, **1969**

- Cronin 1997: J. R. Cronin und S. Pizzarello, *Science* **1997**, 275, 951
- Daltrozzo 1974: E. Daltrozzo, G. Scheibe, K. Gschwind, und F. Haimerl, *Phot. Sci. Eng.* **1974**, 18 (4), 441
- De Rossi 1996: U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers und H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 827
- Engel 1997: M. H. Engel und S. A. Macko, *Nature* **1997**, 389, 265
- Ezuhara 1999: T. Ezuhara, K. Endo und Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3279
- Feringa 1999: B. L. Feringa und R. A. van Delden, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3625
- Frank 1953: F. C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta* **1953**, 11, 459
- Green 1999: M. M. Green, J.-W. Park, T. Sato, A. Teramoto, S. Lifson, R. L. B. Selinger und J. V. Selinger, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3328
- Girard 1998: C. Girard und H. B. Kagan, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3089
- Heller 2000: D. Heller, H.-J. Drexler, C. Fischer, H. Buschmann, W. Baumann und B. Heller, *Angew. Chem.* **2000**, 112 (3), 505
- Heppke 1998: G. Heppke und D. Moro, *Science* **1998**, 279, 1872
- Honda 1976: C. Honda und H. Hada, *Tetr. Lett.* **1976**, 3, 177
- Honda 1977: C. Honda und H. Hada, *Phot. Sci. Eng.* **1977**, 21 (2), 91
- Kipping 1898: W. S. Kipping, W. J. Pope, *J. Chem. Soc. Trans.* **1898**, 73, 606
- Kondepudi 1990: D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman, N. Singh, *Science* **1990**, 250, 975
- Kondepudi 1993: D. K. Kondepudi, K. L. Bullock, J. A. Digits, J. K. Hall, und J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10211
- Kondepudi 1999: D. K. Kondepudi, J. Laudadio, und K. Asakura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1448
- Kuhn 1981: H. Kuhn und J. Waser, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 495
- Lee 1956: T. D. Lee und C. N. Lang, *Phys. Rev.* **1956**, 104, 254
- Link 1997: D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Körblova, D. M. Walba, *Science* **1997**, 278, 1924
- MacDermott 1996: A. J. MacDermott, L. D. Barron, A. Brack, T. Buhse et al., *Planet. Space Sci.* **1996**, 44 (11), 1441
- Makio 1980: S. Makio, N. Kanamaru, und J. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 3120
- Mason 1964: S. F. Mason, *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 119

- Mason 1983: S. F. Mason und G. E. Tranter, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 94, 34
- Mason 1988: S. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 347
- Mason 1994: S. F. Mason, in *Circular dichroism: Principles and Applications*, K. Nakanishi, N. Berova, R. W. Woody (Ed.), Weinheim, VCH-Verlagsgesellschaft, **1994**, 39
- Maurel 1999: M.-C. Maurel und J.-L. Décout, *Tetrahedron* **1999**, 55, 3141
- McBride 1991: J. M. McBride und R. L. Carter, *Angew. Chem.* **1991**, 103 (3), 298
- Moll 1995: J. Moll, *Exciton-Dynamics in J-Aggregates of an Organic Dye*, Dissertation an der FU Berlin, Berlin, **1995**, 21
- Nordén 1977: B. Nordén, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81 (2), 151
- Nordén 1978: B. Nordén, *J. Mol. Evol.* **1978**, 11, 313
- Norsten 1999: T. B. Norsten, R. McDonald und N. R. Branda, *Chem. Commun.* **1999**, 719
- Oda 1998: R. Oda, I. Huc und S. J. Candau, *Angew. Chem.* **1998**, 110 (19), 2835
- Oda 1999: R. Oda, I. H. Schmutz, S. J. Candau und F. C. MacKintosh, *Nature* **1999**, 399, 566
- Ohkita 1999: M. Ohkita, J.-M. Lehn, G. Baum, und D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (12), 3471
- Ohno 1993: O. Ohno, Y. Kaizu, und H. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99 (5), 4128
- Pasteur 1848: L. Pasteur, *Comp. Rend. Paris* **1848**, 26, 535
- Pawlik 1997: A. Pawlik, S. Kirstein, U. De Rossi, S. Daehne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 5646
- Podlech 1999: J. Podlech, *Angew. Chem.* **1999**, 111 (4), 501
- Prins 1999: L. J. Prins, J. Huskens, F. de Jong, P. Timmermann und D. N. Reinhoudt, *Nature* **1999**, 398, 498
- Purrello 1998: R. Purrello, L. M. Scolaro, E. Bellacchio, S. Gurrieri, und A. Romeo, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3647
- Quack 1989: M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 588
- Reichardt 1988: C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Weinheim, VCH-Verlagsgesellschaft, **1988**
- Rowan 1998: A. E. Rowan und R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, 110 (1/2), 65
- Rubires 1999: R. Rubires, J. Crusats, Z. El-Hachemi, T. Jaramillo, M. López, E. Valls, J.-A. Farrera und J. M. Ribó, *New J. Chem.* **1999**, 189
- Saeva 1977: F. D. Saeva, G. R. Olin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4848

-
- Saeva 1978: F. D. Saeva, G. R. Olin, S. R. Turner, J. F. Yanus, D. J. Sandman, *Phot. Sci. Eng.* **1978**, 22, 129
- Seifert 1999: J. L. Seifert, R. E. Connor, S. A. Kushon, M. Wang, und B. A. Armitage, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2987
- Sekine 1997: T. Sekine, T. Niori, J. Watanabe, T. Furukawa, S. W. Choi und H. Takezoe, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7 (8), 1307
- Sowerby 1996: S. J. Sowerby, W. M. Heckl, G. B. Petersen, *J. Mol. Evol.* **1996**, 43, 419
- Stryer 1961: L. Stryer, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1411
- Suárez 1998: M. Suárez, N. Branda, J.-M. Lehn, A. Decian und J. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **1998**, 81, 1
- Takanishi 1999: Y. Takanishi, H. Takezoe, Y. Suzuki, I. Kobayashi, T. Yajima, M. Terada und K. Mikami, *Angew. Chem.* **1999**, 111 (16), 2502
- Tranter 1985: G. E. Tranter, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120, 93
- van Esch 1997: J. van Esch, S. De Feyter, R. M. Kellogg, F. De Schryver, und B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3 (8), 1238
- Wilson 1975: K. R. Wilson und R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1474
- Wu 1957: C. S. Wu, E. Ambler, R. W. Hayward, D. D. Hoppes, und R. P. Hudson, *Phys. Rev.* **1957**, 105, 1413
- Yang 1999: W. Yang, X. Chai, L. Chi, X. Liu, Y. Cao, R. Lu, Y. Jiang, X. Tang, H. Fuchs und T. Li, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (4), 1144

9 Ausblick: J-Aggregate als neue Modellsysteme für die Photosynthese ?

Der erste Schritt der pflanzlichen und bakteriellen Photosynthese ist die Lichtabsorption durch lichtsammelnde Antennensysteme, gefolgt von einem schnellen und effizienten Energietransfer der absorbierten Energie zum Reaktionszentrum (RZ), wo dann eine sehr effektive Umwandlung in chemische Energie stattfindet. Die für den Energietransfer verantwortlichen Chlorophyllmoleküle sind dabei excitonisch gekoppelt. Man unterscheidet zwischen den Antennensystemen von photosynthetischen Bakterien und von Pflanzen, die deutliche strukturelle Unterschiede aufweisen. Aufgrund des unterschiedlichen Lichtangebots für Pflanzen und Bakterien wurden für die effektive Nutzung der Sonnenenergie unterschiedliche Lichtsammelsysteme geschaffen. Da Bakterien in Gebieten mit geringem Lichtangebot (Erdboden oder Gewässer) zu finden sind, besitzen sie ein effektiveres Lichtsammelsystem als die Pflanzen. Das Antennensystem der photosynthetischen Bakterien besteht aus einer äusseren Antenne (LH 2) und einer inneren Antenne (LH 1), welche das Reaktionszentrum (RZ) umgibt (Abbildung 9.1). Der äussere ringförmige Komplex LH 2 wird durch neun Bacteriochlorophyllmoleküle, die durch Proteine wie in einem Turbinenrad geometrisch exakt angeordnet sind, aufgebaut. Der innere Ring LH 1 besteht aus 18, ebenfalls hochgeordneten Chlorophyllmolekülen [Mc Dermott 1995].

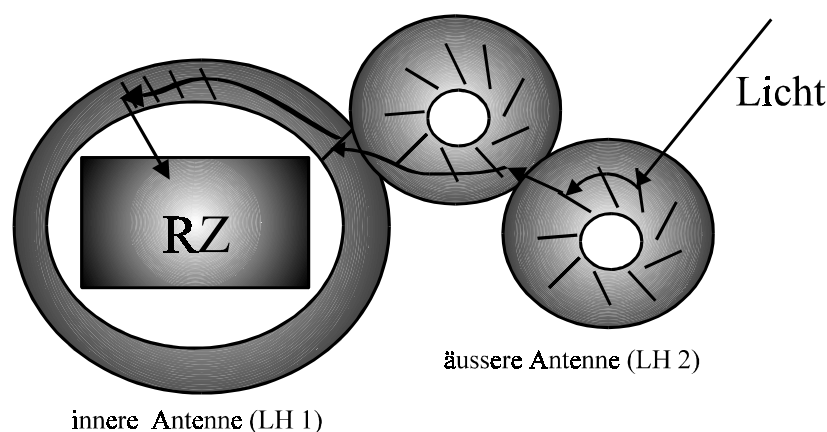


Abbildung 9.1: Struktur des Antennensystems von photosynthetischen Bakterien, welches aus einer äusseren Antenne (LH 2) und einem inneren Antenne (LH 1) besteht. Das Reaktionszentrum (RZ) wird vom inneren Ring umschlossen. Die Pfeile deuten an, wie das absorbierte Licht das Reaktionszentrum (RZ) erreicht.

Im Unterschied dazu ist das Antennensystem der Pflanzen (LHC II) grösser und besteht aus 12 Chlorophyllmolekülen, welche aber nicht so hoch geordnet sind [Kühlbrandt 1994].

Um Modellsysteme für künstliche Antennensysteme herstellen zu können, müssen gewisse Eigenschaften erfüllt sein:

- 1) Um Sonnenlicht aufzunehmen muss die Lichtabsorption im sichtbaren Spektralbereich stattfinden. Aus diesem Grund wurden bei bisherigen Versuchen zur Entwicklung künstlicher Antennensysteme in β -Cyclodextrinen eingebettete Merocyaninfarbstoffe [Jullien 1996], farbige metallorganische Rutheniumkomplexe [Hu 1999] oder Porphyrinderivate [Tamiaki 1996], wobei Porphyrinderivate eine effiziente Energieleitung besitzen, verwendet.
- 2) Die Antennensysteme müssen ein ausgedehntes, delokalisiertes π -Elektronensystem besitzen.
- 3) Durch Kopplung von Farbstoffmolekülen sollte zusätzlich eine Excitonendelokalisation über mehrere Moleküle stattfinden [Kennis 1997, Owen 1997, Koolhaas 1997 a)].
- 4) Die lichtabsorbierenden Chromophore sollten sich zu hochgeordneten supramolekularen Nanoarchitekturen von zyklischen Strukturen selbstorganisieren.
- 5) Die Antennensysteme sollten, wie auch bei der natürlichen Photosynthese, lichtinduzierte Elektronentransferprozesse auslösen können.

Bei J-Aggregaten sind all diese Eigenschaften realisiert. Sie:

- 1) enthalten Farbstoffe mit einem stark delokalisiertem π -Elektronensystem.
- 2) besitzen ein excitonisch gekoppeltes System, wobei die Anregung über einige Moleküle delokalisiert ist [Durrant 1994, Moll 1995]. Infolge der unterschiedlichen zwischenmolekularen Abstände, welche beim Chlorophyll 8,9 und 9,6 Å [Mc Dermott 1995] und bei J-Aggregaten 3,54 Å betragen, ist zu erwarten, dass die J-Aggregate zudem einen bedeutend effektiveren Energietransfer ermöglichen.

- 3) zeigen das Phänomen der Energiewanderung.
- 4) zeigen wie auch die Chlorophyllmoleküle excitonisch gekoppelte CD-Signale [De Rossi 1996].
- 5) besitzen zyklische supramolekulare Nanostrukturen.
- 6) sind zu lichtinduzierten Elektronentransferprozessen fähig, wie z. B. bei der Ladungstrennung in der Elektrophotographie [Bach 1997] und bei der photochemischen Wasserspaltung mittels der J-Aggregate des **PIC** [Königstein 1994].

In Tabelle 9.1 sind die Eigenschaften der natürlichen Antennensysteme mit denen der J-Aggregate zusammenfassend verglichen.

Tabelle 9.1: Vergleich der Eigenschaften von Antennensystemen mit denen der J-Aggregate.

Eigenschaften	Antennensysteme	J-Aggregate
Chromophores System	Chlorophyllderivate mit ausgedehntem delokalisierten π -System	Polymethinfarbstoff mit delokalisiertem π -System
Struktur	Zyklische Ringe	Nanoarchitekturen aus Röhren und Bändern
Energieleitung über mehrere Moleküle	excitonisch	excitonisch
Circulardichroismus	excitonisch gekoppelter CD	excitonisch gekoppelter CD
Schlüsselschritt der Photosynthese	Elektronentransfer	Elektronentransfer möglich (siehe Beispiele im Text)

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten dürfte es erfolgversprechend sein, die in der vorliegenden Arbeit erstmals beschriebenen nanostrukturierten J-Aggregate als künstliche Lichtsammel-

systeme für die Photosynthesen einzusetzen. Dafür bieten sich zumindest zwei Wege an. Es könnte versucht werden, die nach aussen hin hydrophilen Nanopartikel (siehe Abbildung 5.16) an reduzierbaren photoreaktiven Verbindungen zu adsorbieren, in der Hoffnung, dass es ähnlich wie beim photographischen Primärprozess zu einer Energieübertragung von den lichtsammelnden J-Aggregaten auf den photoreaktiven Partner kommt.

Eine zweite denkbare Möglichkeit wäre, die Fähigkeit der amphiphilen, J-aggregierenden Farbstoffe **CmXn** auszunutzen, mit anderen amphiphilen Molekülen Mischaggregate zu bilden (siehe Kapitel 7). Wenn es gelänge, als Mischpartner amphiphile photoreaktive Moleküle in die J-Aggregate einzubauen, könnte man sich eine Nachahmung der natürlichen Photosynthesysteme mit J-Aggregaten als Lichtsammelsysteme und den eingebauten photoreaktiven Verbindungen als Reaktionszentren vorstellen.

9.1 Literatur

- Bach 1997: G. Bach und S. Daehne, in *RODD'S Chemistry of Carbon Compounds Vol. IV^B*, M. Sainsbury (Ed.), Amsterdam, Elsevier Science, **1997**, 383
- De Rossi 1996: U. De Rossi, S. Dähne, S. C. J. Meskers und H. P. J. M. Dekkers, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 827
- Durrant 1994: J. R. Durrant, J. Knoester, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 222, 450
- Hu 1999: Y.-Z. Hu, S. H. Bossmann, D. van Loyen, O. Schwarz, und H. Dürr, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5 (4), 1267
- Jullien 1996: L. Jullien, J. Canceill, B. Valeur, E. Bardez, J. P. Lefèvre, J.-M. Lehn, V. Marchi-Artzner, R. Pansu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5432
- Kennis 1997: J. T. M. Kennis, A. M. Streltsov, H. Permentier, T. J. Aartsma, und J. Amesz, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8369
- Königstein 1994: C. Königstein und R. Bauer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1994**, 31, 535
- Koolhaas 1997 a): M. H. C. Koolhaas, G. van der Zwan, R. N. Frese, und R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7262
- Koolhaas 1997 b): M.H.C. Koolhaas, G. van der Zwan, F. van Mourik, R. van Grondelle, *Biophys. J.* **1997**, 72, 1828
- Kühlbrandt 1994: W. Kühlbrandt, D. N. Wang und Y. Fujiyoshi, *Nature* **1994**, 367, 614
- Mar 1995: T. Mar und G. Gingras, *Biochemistry* **1995**, 34, 9071

- McDermott 1995: G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell, N. W. Isaacs, *Nature* **1995**, 374, 517
- Moll 1995: J. Moll, S. Dähne, J. R. Durrant, D. A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 6362
- Owen 1997: G. M. Owen, A. J. Hoff, M. R. Jones, *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 7197
- Tamiaki 1996: H. Tamiaki, T. Miyatake, R. Tanikaga, A. R. Holzwarth und K. Schaffner, *Angew. Chem.* **1996**, 108 (7), 810

10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden spektroskopische und strukturelle Untersuchungen an chiralen und achiralen supramolekularen Nanoarchitekturen von J-Aggregaten achiraler Cyaninfarbstoffe durchgeführt. Als Modellsystem wurden Tetrachlorobenzimidacarbocyanin-Farbstoffe mit verschiedenen 1,1'-Dialkyl- und 3,3'-Bis(ω -acidoalkyl)-Gruppen benutzt. Zur Charakterisierung der Aggregate wurden statische spektroskopische Methoden - UV/Vis-Spektroskopie, CD-Spektroskopie und Fluoreszenzspektroskopie-, Röntgenkristallstrukturanalyse, sowie kryogene Transmissionselektronenmikroskopische (Cryo-TEM) Untersuchungen verwendet.

Bei spektroskopischen Untersuchungen zeigen die monomeren Farbstoffe in DMSO geringe Unterschiede in ihren spektroskopischen Eigenschaften. Die Konfiguration des monomeren Farbstoffes **C8O3** konnte mit Hilfe der ^1H -NOESY-NMR-Spektroskopie und der Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt werden. Der Kristall besteht aus zwei Paaren von Molekülen. Die Chromophore des einen Paares sind planar und bilden intermolekulare Wasserstoffbrücken, wogegen das andere Paar aufgrund intramolekularer Wasserstoffbrücken um ca. 18° verdreht ist. Aufgrund der Verdrehung liegen die Moleküle im Kristall als Enantiomerenpaar vor. Die Octylketten befinden sich dabei in enger Nachbarschaft zueinander. Im Gegensatz dazu zeigt die Kristallstrukturanalyse des Farbstoffes **C8O4** keine Enantiomerenpaare und auch die Octylketten sitzen an den weiter voneinander entfernten Stickstoffatomen.

Obwohl das chromophore System aller Farbstoffe identisch ist und sie im monomeren Zustand ähnliche spektroskopische Eigenschaften aufweisen, zeigen die J-Aggregate in Abhängigkeit von den 1,1'- und 3,3'-Stickstoffsubstituenten unterschiedliches spektroskopisches Verhalten. Drei J-Aggregat Typen können unterschieden werden. Typ I bildet J-Aggregate mit nur einer zum Monomer rotverschobenen J-Bande. Circular dichroitische Untersuchungen zeigen, dass diese Aggregate achiral sind. Typ II bildet chirale J-Aggregate mit aufgespaltenem Absorptionsspektrum. Typ III sind Aggregate mit kompliziertem Aggregatspektrum und zeigen sowohl blau-, als auch rotverschobene Absorptionsbanden.

Durch winkelabhängige Messungen des Circular dichroismus an in Polymerfilm eingebetteten **C803**- und **C804**-Aggregaten konnte gezeigt werden, dass der Circular dichroismus der **C803**-Aggregate in Lösung auf eine intrinsische Chiralität und der der **C804**-Aggregate auf Lineardichroismus zurückzuführen ist.

Die supramolekulare Struktur der aus achiralen Monomerbausteinen gebildeten chiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C803** konnte mit Hilfe der Cryo-TEM aufgeklärt werden. Die Aggregate bilden eine Superhelix aus mehreren röhrenförmigen Einzelsträngen. Die Händigkeit dieses verdrehten Seiles konnte durch schräge Platinbedampfung der Aggregate sichtbar gemacht werden. Sowohl links- als auch rechtshändige Superhelices sind in den Cryo-TEM Aufnahmen zu finden.

Die achiralen J-Aggregate des Farbstoffes **C804** bilden dagegen stapelartige, aus mehreren Doppelschichtbändern aufgebaute Aggregate.

Die spektroskopischen Eigenschaften und die Morphologie der J-Aggregate von **C803** kann durch Zusatz von ionischen Tensiden beeinflusst werden. Gibt man anionische Tenside aus der Gruppe der Natriumalkylsulfate zu den chiralen J-Aggregaten von **C803**, verändert sich das Absorptionsspektrum, wobei eine neue Bande auftritt. Durch Cryo-TEM Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe von SDS (Natriumdodecylsulfat) aus den chiralen Superhelices achirale einwandige Nanoröhren entstehen, welche sich nach einigen Tagen in multilamellare Röhren umwandeln. Auch der Zusatz von kationischen Tensiden aus der Gruppe der Trimethylalkylammoniumbromide, zum Beispiel TTAB (Trimethyltetradecyl-ammoniumbromid) wandelt die chiralen Superhelices in achirale uni- und multilamellare Vesikel um, welche nach einigen Wochen in Nanoröhren transformieren. Gleichzeitig wird im Absorptionsspektrum eine neue Bande gefunden. Neutrale und betainische Tenside zeigen geringen Einfluss auf das absorptionsspektroskopische Verhalten der J-Aggregate von **C803**. Der Zusatz von kationischen, anionischen, neutralen und betainischen Tensiden zu den J-Aggregaten des Farbstoffes **C804** beeinflusst deren Absorptionsverhalten nicht.

Die Untersuchungen zur Erhaltung der Parität ergaben einen hohen Enantiomerenüberschuss von rechtshändigen **C803** Aggregaten in Lösung bei verschiedenen Ansätzen, ob-

wohl im Kristall zueinander spiegelbildliche Molekülpaare vorliegen. Dagegen zeigen die mit Platin bedampften Superhelices in einem Ansatz ein Verhältnis 16 linkshändigen zu 6 rechtshändigen Helices.

Die delikate Balance der Wechselwirkungskräfte, wie z. B. hydrophobe Wechselwirkung, π - π -Kopplung, Dispersionswechselwirkung, sowie Wasserstoffbrücken, führt bei der J-Aggregation von strukturell ähnlichen achiralen Chromophoren zu „chiralen“ Superhelices (**C8O3**) und achiralen nanoskopischen Bändern (**C8O4**). Durch Kombination der hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften von Tensiden mit den unikalenen Eigenschaften von J-Aggregaten (wie z. B. extrem hohe Absorptionsquerschnitte, Resonanzfluoreszenz mit hoher Fluoreszenzquantenausbeute und ausgedehnter excitonischer Energieleitung) entstehen Nanoröhren und Vesikel.

Die Nanostrukturen bilden daher vielversprechende neue Materialien für künstliche Lichtsammel- und Antennensysteme.

Abkürzungsverzeichnis

α, β, γ	Eulersche Winkel
α_{grad}	optische Drehung / Grad
$[\alpha]_{\lambda}^T$	spezifische Rotation / Grad cm ² dag ⁻¹
a, b, c	Länge der Einheitszelle
AFM	Atomic Force Microscopy
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
β	Konzentration / g ml ⁻¹
c	Konzentration / mol l ⁻¹
CD	Circulardichroismus
CMC	kritische Mizellkonzentration
COSY	Correlated Spectroscopy
CPL	circular polarisiertes Licht
Cryo-TEM	kryogene Transmissionselektronenmikroskopie
Δ	Davydovaufspaltung
$\Delta\epsilon$	Circulardichroismus / cm ² mmol ⁻¹
$\Delta \bar{\nu}_{1/2}$	Halbwertsbreite / cm ⁻¹
$\Delta \bar{\nu}^{(J)}$	Kopplungsstärke
Δ_{Stokes}	Stokes Verschiebung
d	Schichtdicke / cm
\bar{d}	mittlere Schichtdicke
D	Dipolstärke
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DTA	Differentialthermoanalyse
ϵ	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient / cm ² mmol ⁻¹

$\varepsilon_{\bar{\nu}}$	frequenzabhängiger molarer dekadischer Extinktionskoeffizient /cm ² mmol ⁻¹
ε_{\max}	molarer Extinktionskoeffizient im Maximum / cm ² mmol ⁻¹
E_T^N	Mass für die Polarität eines Lösungsmittels
\vec{E}	elektrischer Feldvektor von linear polarisiertem Licht
\vec{E}_L	elektrischer Feldvektor von links circular polarisiertem Licht
\vec{E}_R	elektrischer Feldvektor von rechts circular polarisiertem Licht
ESI	Electrospray Ionization
EtOH	Ethanol
$[\Phi]_{\lambda}^T$	molare optische Rotation / Grad cm ² dmol ⁻¹
f	Oszillatorstärke
f_{600}	Oszillatorstärke der J-Bande bei 600 nm
$F(R_{\infty})$	diffuses Reflexionsvermögen
F	Korrekturfaktor
FWHM	Halbwertsbreite einer Absorptionsbande / cm ⁻¹
g	Dissymmetriefaktor
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie
J	Kopplungskonstante / Hz
λ	Wellenlänge / nm
$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	Absorptionsmaximum / nm
$\lambda_{\max}^{\text{em}}$	Emissionsmaximum / nm
LB	Langmuir-Blodgett
LD	linearer Dichroismus
LH	Lichtsammelsystem (Light Harvesting)
μ	Übergangsdipolmoment oder linearer Absorptionskoeffizient der Röntgenstrahlung
μ	Übergangsdipolmoment oder linearer Absorptionskoeffizient
M und M _r	Molare Masse / g mol ⁻¹

MeOH	Methanol
MS	Massenspektroskopie
$\tilde{\nu}$	Wellenzahlen /cm ⁻¹
n	Brechungsindex
N	Anzahl der koppelnden Moleküle
N_{del}	Kohärenzdomäne oder Delokalisierungslänge
NaOH	Natronlauge
NMR	Magnetische Kernresonanz
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
NSNOM	Near-Field Scanning Optical Microscopy
ORD	optische Rotationsdispersion
P	Polarisation
P	Rechtshändigkeit
PVED	Paritätsverletzende Energiedifferenz
PVA	Polyvinylalkohol
PVS	Polyvinylsulfat
$[\Theta]$	molare Elliptizität / Grad cm ² dmol ⁻¹
Θ_{CD}	intrinsischer Circular dichroismus / mdeg
Θ_{Br}	Anteil der Doppelbrechung / mdeg
Θ_{LD}	Anteil des Lineardichroismus / mdeg
Θ_{obs}	beobachtetes CD-Signal / mdeg
ρ_{ber}	Dichte des Kristalls / Mg m ⁻³
R	molares Mischungsverhältnis
R^2	Korrelationskoeffizient
R	Rechtshändigkeit oder Rotationsstärke
s	Streukoeffizient
SANS	Kleinwinkel-Neutronenstreuung
SDS	Natriumdodecylsulfat
SETH	Search for Extraterrestrial Homochirality

SFM	Scanning Force Microscopy
STM	Scanning Tunnel Microscopy
t	Zeit / min
T	Temperatur / K
THF	Tetrahydrofuran
TMV	Tabakmosaikvirus
TTAB	Trimethyltetradecylammoniumbromid
UV	Ultraviolett
Ψ	Elliptizität / mdeg
V	Volumen des Kristalls / \AA^3
V_{ij}	Davydov-Aufspaltung
Vis	<i>visible</i>
$[\Psi]$	spezifische Elliptizität / $\text{Grad cm}^2 \text{dag}^{-1}$

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1997 bis April 2000 in der Projektgruppe „Analytische Applikationen der statischen und zeitaufgelösten Fluorometrie“ (I-P01-02) an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM).

Mein besonderer Dank gilt meinem „Doktorvater“ Prof. Dr. Siegfried Dähne, der die Untersuchungen anregte und mir unbegrenzten Freiraum für die Gestaltung dieser Arbeit liess. Ohne sein grosses persönliches Engagement wäre die Arbeit nicht in dieser Form entstanden. Weiterhin danke ich Prof. Dr. H.-W. Abraham, meinem Betreuer an der Humboldt-Universität zu Berlin, für sein grosses Interesse an der Fragestellung meiner Arbeit und für die Integration in seine Arbeitsgruppe.

Mein besonderer Dank gilt Dr. H. von Berlepsch, der im Wesentlichen an der Aufklärung der supramolekularen Struktur unserer J-Aggregate beteiligt war. Durch seine Kontakte zum Zentrum für Elektronenmikroskopie an der Freien Universität Berlin unter Leitung von Prof. Dr. J.-H. Fuhrhop konnten erstmals Cryo-TEM Bilder von J-Aggregaten aufgenommen werden. In diesem Zusammenhang möchte ich Dr. C. Böttcher für deren Aufnahme danken. Eine grosse Bereicherung waren die Diskussionen mit Dr. S. Kirstein.

Danken möchte ich allen Mitarbeitern der Projektgruppe I-P01-02 für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die effektive Zusammenarbeit. Dr. U. Resch-Genger danke ich für die Unterstützung bei BAM-internen Angelegenheiten, sowie Dr. D. Pfeifer für die schnelle Hilfe bei allen auftretenden Computerproblemen.

Den analytischen Abteilungen der BAM, insbesondere Prof. Dr. R. Radeglia, Dr. G. Reck, Dr. D. Schultze, B. Schulz, Dr. W. Walther und Dr. L. Weh danke ich für deren Unterstützung.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. H.-G. Kuball, Universität Kaiserslautern, und seinen Mitarbeitern, die mir Gelegenheit gaben, einen Teil der circular dichroitischen Messungen zu reproduzieren.

Danken möchte ich auch Dr. C. Spitz für die Einführung in die Geheimnisse der J-Aggregation und G. Hennrich für die immer lustigen Aktivitäten ausserhalb des Forschungs-

alltages.

Prof. Dr. C. Reichardt, Universität Marburg, danke ich für die Überlassung eines chiralen Cyaninfarbstoffes.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meiner Berliner „Ersatzfamilie“ bin ich zu tiefem Dank verpflichtet. Ohne ihre Unterstützung wäre mir der Start in Berlin nicht so leicht gefallen.

Zu guter Letzt gilt mein aufrichtigster Dank meinen Eltern und meinem Bruder, die mich in jeder Hinsicht unterstützen.

Lebenslauf

Name		André Ouart
Geburtsdatum/-ort		30.11.1970 in Regensburg
Nationalität		deutsch
Familienstand		ledig
Schulbildung	09/77 - 07/81	Grundschule in Donaustauf und Deuerling
	09/81 - 06/90	Gymnasium Parsberg
Schulabschluss	06/90	Abitur
Wehrdienst	07/90 - 06/91	Wehrdienst in Ulm und Regensburg
Studium	11/91 - 03/96	Studium der Chemie an der Universität Regensburg mit Schwerpunkt Medizinische Chemie (Onkologie)
	04/96	Diplomarbeit am Institut für Analytische Chemie, Chemo- und Biosensorik der Universität Regensburg, bei Prof. Wolfbeis. Thema: „Chiroptischer Kaliumsensor auf der Grundlage von Valinomycin“
Studienabschluss	02/97	Dipl.-Chem. (Univ.)
Promotion	seit 04/97	Promotion an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin

Hiermit erkläre ich, dass ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 28.04.2000

André Quart